

# Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/003688

International filing date: 25 February 2005 (25.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP  
Number: 2004-273996  
Filing date: 21 September 2004 (21.09.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 14 April 2005 (14.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland  
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

25.02.2005

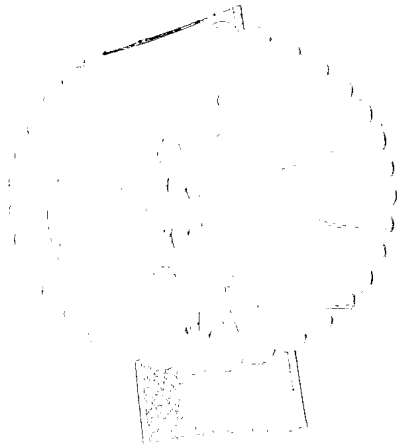
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 4 年   9 月 2 1 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 4 - 2 7 3 9 9 6  
Application Number:  
[ST. 10/C] :            [ J P 2 0 0 4 - 2 7 3 9 . 9 6 ]

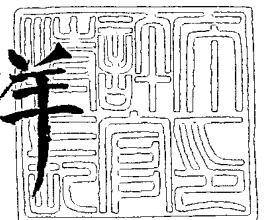
出      願      人            富士写真フイルム株式会社  
Applicant(s):



2 0 0 5 年   3 月 3 1 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

小 川 洋



【書類名】 特許願  
【整理番号】 PF04314834  
【提出日】 平成16年 9月21日  
【あて先】 特許庁長官 小川 洋 殿  
【国際特許分類】 G02B 1/00  
G02B 5/30  
G02F 1/13

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 大軽 郁子

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県足柄上郡開成町宮台 7 9 8 番地 富士写真フイルム株式  
会社内  
【氏名】 柳 輝一

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 川本 博之

【発明者】  
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内  
【氏名】 深川 伸隆

【特許出願人】  
【識別番号】 000005201  
【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】  
【識別番号】 100076439  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 飯田 敏三

【先の出願に基づく優先権主張】  
【出願番号】 特願2004- 52562  
【出願日】 平成16年 2月26日

【手数料の表示】  
【予納台帳番号】 016458  
【納付金額】 16,000円

【提出物件の目録】  
【物件名】 特許請求の範囲 1  
【物件名】 明細書 1  
【物件名】 要約書 1  
【包括委任状番号】 9800119

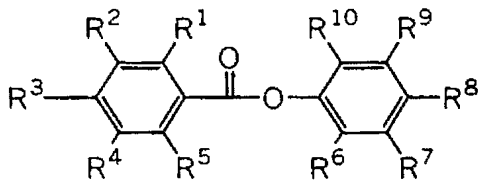
## 【書類名】特許請求の範囲

## 【請求項 1】

セルロースアシレートと、該セルロースアシレート 100 質量部に対して下記一般式 (I) で表される化合物の少なくとも一種 0.01 乃至 20 質量部および該セルロースアシレート 100 質量部に対して少なくとも 3 つの置換基を有する環状化合物の少なくとも一種 0.01 乃至 20 質量部とを含むことを特徴とする光学補償シート。

## 【化 1】

## 一般式 (I)



(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  のうち少なくとも 1 つは電子供与性基を表す。 $R^8$  は水素原子、炭素数 1～4 のアルキル基、炭素数 2～6 のアルケニル基、炭素数 2～6 のアルキニル基、炭素数 6～12 のアリール基、炭素数 1～12 のアルコキシ基、炭素数 6～12 のアリールオキシ基、炭素数 2～12 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2～12 のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

## 【請求項 2】

Re レターデーション値が 20 乃至 200 nm であり、Rth レターデーション値が 70 乃至 400 nm であることを特徴とする請求項 1 に記載の光学補償シート。

## 【請求項 3】

Re レターデーション値が 20 乃至 70 nm であり、Rth レターデーション値が 70 乃至 400 nm であることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の光学補償シート。

## 【請求項 4】

Re レターデーション値と Rth レターデーション値との比 (Re/Rth 比) が 0.1 乃至 0.8 であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

## 【請求項 5】

膜厚が 20  $\mu\text{m}$ ～160  $\mu\text{m}$  の一枚のセルロースアシレートフィルムのみからなることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

## 【請求項 6】

700 nm での Re レターデーション値 (Re 700) と 400 nm での Re レターデーション値 (Re 400) の差 (Re 700 - Re 400) が -25 nm 乃至 10 nm であることを特徴とする請求項 1～5 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

## 【請求項 7】

700 nm での Rth レターデーション値 (Rth 700) と 400 nm での Rth レターデーション値 (Rth 400) の差 (Rth 700 - Rth 400) が -50 nm 乃至 20 nm であることを特徴とする請求項 1～6 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

## 【請求項 8】

25℃10%RH 環境下で測定した Re レターデーション値、Rth レターデーション値と 25℃80%RH 環境下で測定した Re レターデーション値、Rth レターデーション値の差異が、それぞれ 25 nm 以内、70 nm 以内であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

## 【請求項 9】

25℃90%RH での透湿度が 20 g/m<sup>2</sup>・24 hr 乃至 250 g/m<sup>2</sup>・24 hr

であることを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

【請求項 10】

90℃乾燥条件下での寸度変化が-0.15%以内であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

【請求項 11】

60℃90%RHでの寸度変化が-0.15%以内であることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

【請求項 12】

表面エネルギーが55乃至75mN/mであるセルロースアセテートフィルムからなることを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

【請求項 13】

偏光板保護膜として使用した場合の60℃95%RH雰囲気下500時間経時後の偏光度の低下が3%以内であることを特徴とする請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

【請求項 14】

3乃至100%の延伸倍率で延伸したセルロースアシレートフィルムからなることを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

【請求項 15】

セルロースアシレートが、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートであり、延伸倍率1%あたりの $R_e/R_{th}$ 変化量が0.01乃至0.1であることを特徴とする請求項 1～14 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

【請求項 16】

長手方向に搬送しながら長手方向と直交する方向に延伸し、延伸開始時のセルロースアシレートフィルムの残留溶剂量が2%乃至50%の状態であり、該フィルムの遅相軸が該フィルムの長尺方向に対して直交する方向にあることを特徴とする請求項 1～15 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

【請求項 17】

セルロースアシレートフィルムが、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が3～22のアシル基で置換されたセルロースアシレートからなり、かつ該セルロースアシレートのアセチル基の置換度Aおよび炭素原子数が3～22のアシル基の置換度Bが、下記式(VI)および(VII)を満たすことを特徴とする請求項 1～16 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

$$\text{式 (VI)} : 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

$$\text{式 (VII)} : 0 < B$$

【請求項 18】

炭素原子数が3～22のアシル基が、ブタノイル基またはプロピオニル基であることを特徴とする請求項 17 に記載の光学補償シート。

【請求項 19】

セルロースを構成するグルコース単位の水酸基を炭素原子数が2以上のアシル基で置換して得られたセルロースアシレートからなるフィルムであって、セルロースを構成するグルコース単位の2位の水酸基のアシル基による置換度をDS2、3位の水酸基のアシル基による置換度をDS3、6位の水酸基のアシル基による置換度をDS6としたときに、下記式(XII)および(XIII)を満たすセルロースアシレートフィルムであることを特徴とする請求項 1～18 のいずれか 1 項に記載の光学補償シート。

$$\text{数式 (XII)} : 2.0 \leq DS2 + DS3 + DS6 \leq 3.0$$

$$\text{数式 (XIII)} : DS6 / (DS2 + DS3 + DS6) \geq 0.315$$

【請求項 20】

アシル基がアセチル基であることを特徴とする請求項 19 に記載の光学補償シート。

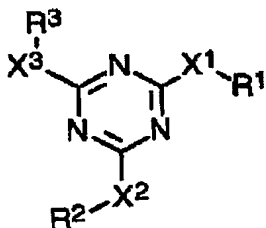
【請求項 21】

少なくとも3つの置換基を有する環状化合物が、一般式(II)で表される化合物である

ことを特徴とする請求項 1 の光学補償シート。

【化 2】

一般式(II)



(式中、 $X^1$  は、単結合、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ または $-S-$ をあらわし、 $X^2$  は、単結合、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ または $-S-$ をあらわし、 $X^3$  は、単結合、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ または $-S-$ をあらわし、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基をあらわし；そして、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基をあらわす。)

【請求項 2 2】

偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の少なくとも一方が、請求項 1～2 1 のいずれか 1 項に記載の光学補償シートであることを特徴とする偏光板。

【請求項 2 3】

前記光学補償シートと反対側の透明保護膜には少なくとも光散乱層と低屈折率層からなる鏡面反射率 2.5% 以下の反射防止層を設けたことを特徴とする請求項 2 2 に記載の偏光板。

【請求項 2 4】

前記光学補償シートと反対側の透明保護膜には少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順に積層されてなる鏡面反射率 0.5% 以下の反射防止層を設けたことを特徴とする請求項 2 2 または 2 3 に記載の偏光板。

【請求項 2 5】

液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、請求項 1～2 1 のいずれか 1 項に記載の光学補償シートが配置されており、該セルロースアシレートフィルム of 遅相軸とセルロースアシレートフィルムに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置。

【請求項 2 6】

液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、請求項 1～2 1 のいずれか 1 項に記載の光学補償シートが配置されており、該セルロースアシレートフィルム of 遅相軸とセルロースアシレートフィルムに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする VA モードの液晶表示装置。

【請求項 2 7】

液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと観察者側、バックライト側それぞれの偏光板との間に、請求項 1～2 1 のいずれか 1 項に記載の光学補償シートが配置されており、該セルロースアシレートフィルム of 遅相軸とセルロースアシレートフィルムに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする VA モードの液晶表示装置。

**【請求項 2 8】**

液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと観察者側、あるいは、該液晶セルとバックライト側のいずれか一方の偏光板との間に、請求項 1 ～ 2 1 のいずれか 1 項に記載の光学補償シートが配置されており、該セルロースアシレートフィルムが遅相軸とセルロースアシレートフィルムに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする V A モードの液晶表示装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】光学補償シート、偏光板および液晶表示装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、一枚のセルロースアシレートフィルムのみからなる光学補償シートおよびそれを用いた偏光板と液晶表示装置とに関する。

【背景技術】

【0002】

セルロースフィルム中でも、セルロースアセテートフィルムは、他のポリマーフィルムと比較して、光学的等方性が高い（レターデーション値が低い）との特徴がある。従って、光学的等方性が要求される用途、例えば偏光板には、セルロースアセテートフィルムを用いることが普通である。一方、液晶表示装置等の光学補償シート（位相差フィルム）には、逆に光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される。従って、光学補償シートとしては、ポリカーボネートフィルムやポリスルホンフィルムのようなレターデーション値が高い合成ポリマーフィルムを用いることが普通であった。

【0003】

以上のように光学材料の技術分野では、ポリマーフィルムに光学的異方性（高いレターデーション値）が要求される場合には合成ポリマーフィルムを使用し、光学的等方性（低いレターデーション値）が要求される場合にはセルロースアセテートフィルムを使用することが一般的であった。

【0004】

しかし近年、光学的異方性が要求される用途にも使用できる高いレターデーション値を有するセルロースアセテートフィルムが要求され、それに対応した技術が提案されている（例えば特許文献1）。該公開発明ではセルローストリアセテートで高いレターデーション値を実現するために、少なくとも2つの芳香環を有する芳香族化合物、中でも1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物を添加し、延伸処理を行っている。

一般にセルローストリアセテートは延伸しにくい高分子素材であり、複屈折率を大きくすることは困難であることが知られているが、上記特許文献1では添加剤を延伸処理と同時に配向させることにより複屈折率を大きくすることを可能にし、高いレターデーション値を実現している。このフィルムは偏光板の保護フィルムを兼ねることができるため、安価で薄膜な液晶表示装置を提供することができる利点がある。

【0005】

近年、液晶表示装置の軽量化、製造コスト低減のために液晶セルの薄膜化が必須となっている。そのために光学補償シートに必要とされる光学性能はより高いR<sub>e</sub>レターデーション値であって、より低いR<sub>t h</sub>レターデーション値であるフィルムが必要となってきた。

しかしながら、本発明者が特許文献1で開示された方法で鋭意検討した結果、該手法では、前述のR<sub>e</sub>レターデーション値とR<sub>t h</sub>レターデーション値を個々に設定しようとした場合にそれらを両立することができない問題があることが判明した。上記欧州特許以外にもVA用位相差フィルムの光学性能についての技術を開示している特許文献、例えば特許文献2があるが、所望のR<sub>e</sub>値とR<sub>t h</sub>値を両立する方法については明示されていなかった。

【0006】

【特許文献1】欧州特許出願公開0911656A2号明細書

【特許文献2】特開2001-116926号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明の目的は、セルロースアシレートフィルムのみで、液晶セルを光学的に補償する光学補償シートを提供することである。



本発明の別の目的は、構成要素の数を増加することなく、偏光板に液晶表示装置に最適な光学補償機能が追加された偏光板を提供することである。

本発明のさらなる別の目的は、セルロースアシレートフィルムによって光学的に補償された液晶表示装置を提供することである。

#### 【0008】

まず、前記特許文献1に開示の手法で高 $R_e/R_{th}$ 比が実現できない理由を説明する。

一定の膜厚で考えた場合、フィルムのレターデーションは素材の屈折率と存在量、配向状態によって決まる。前記特許文献1に開示された方法の場合、セルローストリアセテートの3軸の屈折率と配向状態、添加剤である円盤状化合物の屈折率、添加量、配向状態により決まる。その他の添加剤、例えば可塑剤などもレターデーション発現に若干影響するが、その効果は概ね小さいため省略する。

セルローストリアセテートは、一般に延伸しにくい素材であるため延伸倍率を大きくすることが難しく、大きいレターデーション値を実現しにくい。特許文献1のようにセルローストリアセテートを用いて高いレターデーションを実現した場合、発現したレターデーションは添加剤の寄与が大きい。

$R_e$ レターデーション値および $R_{th}$ レターデーション値はいずれも3軸方向の屈折率で定義された値であるため、 $R_e/R_{th}$ 比はレターデーション発現に対する寄与が大きい添加剤によってほぼ決まってしまう。延伸倍率に対する $R_e/R_{th}$ 比を調べた結果、その関係は比例関係にあり、延伸倍率が大きくなると $R_e/R_{th}$ 比は大きくなることが分かった。添加量を変えた場合も同様の比例関係となり、添加量を増やすと $R_e/R_{th}$ 比は増加する。延伸倍率に対する $R_e/R_{th}$ 比の傾きは添加素材によって決まり、上記特許文献1に具体的に記載されている円盤状化合物ではその傾きが小さいことが分かった。

#### 【0009】

レターデーション値を決めるセルローストリアセテートおよび添加剤の配向状態は延伸方法によっても異なる。一般に、一軸延伸する方法としてロール延伸法やテンター延伸法が知られているが、前者はフィルム幅の収縮が起こり $n_y$ が小さくなるため( $n_x - n_y$ )値が大きくなりやすく、 $R_e$ は発現しやすい。後者は搬送方向が規制されたまま幅方向に延伸されるため( $n_x - n_y$ )値は大きくなりにくい。したがって、延伸倍率に対する $R_e/R_{th}$ 比は前者に比べて後者は小さくなる。

テンター延伸法は膜厚や光学性能の面内ばらつきを小さくしやすいため、液晶表示装置用の光学補償シートを製造する手法として適している。この手法を前記開示の例に適用すると、 $R_e/R_{th}$ 比の増加量は延伸倍率1%当たり概ね0.01以下である。 $R_e$ 目標値と $R_{th}$ 目標値が近く、 $R_e/R_{th}$ 比が0.5程度の場合、50%以上の延伸倍率が必要となる。延伸しにくいセルローストリアセテートフィルムにおいてこの倍率を安定的に実現することは事実上困難である。

また、添加量についても実際に可能な添加量の増量では目標光学性能を達成させることが困難であった。

#### 【課題を解決するための手段】

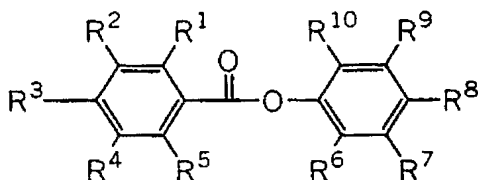
#### 【0010】

本発明者は、前述のような最適な $R_e$ 、 $R_{th}$ 値をテンター延伸法で実現するような場合、延伸倍率に対する $R_e/R_{th}$ 増加量を大きくするために、上記特許文献1に記載されている円盤状化合物と、一般式(I)で表される化合物を併用して添加剤として用いることで延伸倍率に対する $R_e/R_{th}$ 増加量を大きくすることができることを見出し、従来の手法では実現できなかった光学性能の光学補償シートを製造できることを見出し、この知見に基づき本発明をなすに至った。

#### 【0011】

## 【化1】

## 一般式(I)



## 【0012】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。 $R^8$  は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

## 【0013】

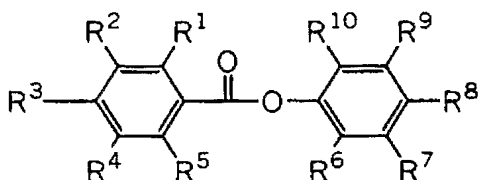
本発明の目的は、下記1～21の光学補償シート、下記22～24の偏光板および下記25～28の液晶表示装置により達成される。

(1) セルロースアシレートと、該セルロースアシレート100質量部に対して下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種0.01乃至20質量部および該セルロースアシレート100質量部に対して少なくとも3つの置換基を有する環状化合物の少なくとも一種0.01乃至20質量部とを含むことを特徴とする光学補償シート。

## 【0014】

## 【化2】

## 一般式(I)



## 【0015】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。 $R^8$  は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルケニル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

(2)  $R_e$ レターデーション値が20乃至200nmであり、 $R_{th}$ レターデーション値が70乃至400nmであることを特徴とする(1)項に記載の光学補償シート。

(3)  $R_e$ レターデーション値が20乃至70nmであり、 $R_{th}$ レターデーション値が70乃至400nmであることを特徴とする(1)または(2)項に記載の光学補償シート。

(4)  $R_e$ レターデーション値と $R_{th}$ レターデーション値との比( $R_e/R_{th}$ 比)が0.1乃至0.4であることを特徴とする(1)～(3)のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(5) 膜厚が20 $\mu$ m～160 $\mu$ mの一枚のセルロースアシレートフィルムのみからなることを特徴とする(1)～(4)のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(6) 700 nmでのReレーダーション値 (Re 700) と400 nmでのReレーダーションの値 (Re 400) の差 (Re 700 - Re 400) が-25 nm乃至10 nmであることを特徴とする(1) ~ (5) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(7) 700 nmでのRthレーダーション値 (Rth 700) と400 nmでのRthレーダーションの値 (Rth 400) の差 (Rth 700 - Rth 400) が-50 nm乃至20 nmであることを特徴とする(1) ~ (6) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(8) 25℃10%RH環境下で測定したReレーダーション値、Rthレーダーション値と25℃80%RH環境下で測定したReレーダーション値、Rthレーダーション値の差異が、それぞれ25 nm以内、70 nm以内であることを特徴とする(1) ~ (7) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(9) 25℃90%RHでの透湿度が $20 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ 乃至 $250 \text{ g/m}^2 \cdot 24 \text{ hr}$ であることを特徴とする(1) ~ (8) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(10) 90℃Dryでの寸度変化が-0.15%以内であることを特徴とする(1) ~ (9) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(11) 60℃90%RHでの寸度変化が-0.15%以内であることを特徴とする(1) ~ (10) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(12) 表面エネルギーが55乃至75 mN/mであるセルロースアセテートフィルムからなることを特徴とする(1) ~ (11) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(13) 偏光板保護膜として使用した場合の60℃95%RH雰囲気下500時間経時後の偏光度の低下が3%以内であることを特徴とする(1) ~ (12) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(14) 3乃至100%の延伸倍率で延伸したセルロースアシレートフィルムからなることを特徴とする(1) ~ (13) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(15) セルロースアシレートが、酢化度が59.0乃至61.5%であるセルロースアセテートであり、延伸倍率1%あたりのRe/Rth変化量が0.01乃至0.1であることを特徴とする(1) ~ (14) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(16) 長手方向に搬送しながら長手方向と直交する方向に延伸し、延伸開始時のセルロースアシレートフィルムの残留溶剤量が2%乃至50%の状態であり、該フィルムの遅相軸が該フィルムの長尺方向に対して直交する方向にあることを特徴とする(1) ~ (15) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

(17) セルロースアシレートフィルムが、セルロースの水酸基がアセチル基および炭素原子数が3~22のアシル基で置換されたセルロースアシレートからなり、かつ該セルロースアシレートのアセチル基の置換度Aおよび炭素原子数が3~22のアシル基の置換度Bが、下記式(VI)および(VII)を満たすことを特徴とする(1) ~ (16) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

$$\text{式 (VI)}: 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

$$\text{式 (VII)}: 0 < B$$

(18) 炭素原子数が3~22のアシル基が、ブタノイル基またはプロピオニル基であることを特徴とする(17)項に記載の光学補償シート。

(19) セルロースを構成するグルコース単位の水酸基を炭素原子数が2以上のアシル基で置換して得られたセルロースアシレートからなるフィルムであって、セルロースを構成するグルコース単位の2位の水酸基のアシル基による置換度をDS2、3位の水酸基のアシル基による置換度をDS3、6位の水酸基のアシル基による置換度をDS6としたときに、下記式(XII)および(XIII)を満たすセルロースアシレートフィルムであることを特徴とする(1) ~ (18) のいずれか1項に記載の光学補償シート。

$$\text{数式 (XII)}: 2.0 \leq \text{DS}2 + \text{DS}3 + \text{DS}6 \leq 3.0$$

$$\text{数式 (XIII)}: \text{DS}6 / (\text{DS}2 + \text{DS}3 + \text{DS}6) \geq 0.320$$

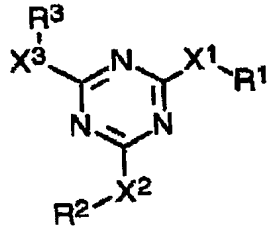
(20) アシル基がアセチル基であることを特徴とする(19)項に記載の光学補償シート。

(21) 少なくとも3つの置換基を有する環状化合物が、一般式(II)で表される化合物であることを特徴とする(1)項の光学補償シート。

【0016】

【化3】

一般式(II)



【0017】

(式中、 $X^1$  は、単結合、 $-NR^4-$ 、 $-O-$ または $-S-$ をあらわし、 $X^2$  は、単結合、 $-NR^5-$ 、 $-O-$ または $-S-$ をあらわし、 $X^3$  は、単結合、 $-NR^6-$ 、 $-O-$ または $-S-$ をあらわし、 $R^1$ 、 $R^2$  および  $R^3$  は、それぞれ独立に、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基をあらわし、そして、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は、それぞれ独立に、水素原子、アルキル基、アルケニル基、アリール基または複素環基をあらわす。)

(22) 偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる偏光板であって、透明保護膜の少なくとも一方が、(1)～(21)のいずれか1項に記載の光学補償シートであることを特徴とする偏光板。

(23) 前記光学補償シートと反対側の透明保護膜には少なくとも光散乱層と低屈折率層からなる鏡面反射率2.5%以下の反射防止層を設けたことを特徴とする(22)項に記載の偏光板。

(24) 前記光学補償シートと反対側の透明保護膜には少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順に積層されてなる鏡面反射率0.5%以下の反射防止層を設けたことを特徴とする(22)または(23)項に記載の偏光板。

(25) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、(1)～(21)のいずれか1項に記載の光学補償シートが配置されており、該セルロースアシレートフィルムの遅相軸とセルロースアシレートフィルムに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とする液晶表示装置。

(26) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと少なくとも一方の偏光板との間に、(1)～(21)のいずれか1項に記載の光学補償シートが配置されており、該セルロースアシレートフィルムの遅相軸とセルロースアシレートフィルムに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とするVAモードの液晶表示装置。

(27) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと観察者側、バックライト側それぞれの偏光板との間に、(1)～(21)のいずれか1項に記載の光学補償シートが配置されており、該セルロースアシレートフィルムの遅相軸とセルロースアシレートフィルムに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とするVAモードの液晶表示装置。

(28) 液晶セルおよびその両側に配置された二枚の偏光板からなり、該偏光板が偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる液晶表示装置であって、該液晶セルと観察者側、あるいは、該液晶セルとバックライト側のいずれか一方の偏光板との間に

、(1)～(21)のいずれか1項に記載の光学補償シートが配置されており、該セルロースアシレートフィルムが遅相軸とセルロースアシレートフィルムに隣接する偏光膜の透過軸とが実質的に平行になるように配置されていることを特徴とするVAモードの液晶表示装置。

【発明の効果】

【0018】

本発明の光学補償シートは、セルロースアセテートフィルムのみで液晶セルを光学的に補償できる。

セルロースアセテートフィルムに少なくとも2つの芳香環を有する芳香族化合物（具体的には、1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物）と一般式(I)で示される化合物を併用して用いることで、Reレターデーション値が20乃至200nmであり、Rthレターデーション値が70乃至400nmであり、Re/Rth比が0.1～0.8であるセルロースアセテートフィルムが得られる。このセルロースアセテートフィルムは、液晶セルを光学的に補償するために十分な光学的異方性を有している。従って、一枚のセルロースアセテートフィルムのみからなる光学補償シートが得られる。

偏光板の保護膜は、一般にセルロースアセテートフィルムからなる。上記のセルロースアセテートフィルムを偏光板の一方の保護膜として用いると、偏光板の構成要素の数を増加することなく、偏光板に光学補償機能を追加することができる。

上記のセルロースアセテートフィルムのみからなる光学補償シートおよび上記のセルロースアセテートフィルムを保護膜として用いた偏光板は、VAモードおよびOCBモードの液晶表示装置に、特に有利に用いることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0019】

[フィルムのレターデーション]

本明細書において、Re( $\lambda$ )、Rth( $\lambda$ )は各々、波長 $\lambda$ における面内のレターデーションおよび厚さ方向のレターデーションを表す。Re( $\lambda$ )はKOBRA 21ADH(王子計測機器(株)製)において波長 $\lambda$ nmの光をフィルム法線方向に入射させて測定される。Rth( $\lambda$ )は前記Re( $\lambda$ )、面内の遅相軸(KOBRA 21ADHにより判断される)を傾斜軸(回転軸)としてフィルム法線方向に対して+40°傾斜した方向から波長 $\lambda$ nmの光を入射させて測定したレターデーション値、および面内の遅相軸を傾斜軸(回転軸)としてフィルム法線方向に対して-40°傾斜した方向から波長 $\lambda$ nmの光を入射させて測定したレターデーション値の計3つの方向で測定したレターデーション値を基にKOBRA 21ADHが算出する。ここで平均屈折率の仮定値は、ポリマーハンドブック(JOHN WILEY & SONS, INC)、各種光学フィルムのカタログの値を使用することができる。セルロースアシレートの平均屈折率は1.48である。これら平均屈折率の仮定値と膜厚を入力することで、KOBRA 21ADHはnx、ny、nzを算出する。

【0020】

本発明では、好ましくは、セルロースアシレートフィルムのReレターデーション値を20乃至200nmに、そしてRthレターデーション値を70乃至400nmに調節する。また、本発明ではRe/Rth比を好ましくは、0.1乃至0.8に調節する。さらに好ましくは、Reレターデーション値を20乃至70nmに、Rthレターデーション値を90乃至300nm、そしてRe/Rth比を0.25乃至0.8に調節する。これらの調整は棒状化合物の種類、添加量および円盤状化合物の種類、添加量、および延伸倍率により行うことができる。

本発明においては、延伸倍率1%あたりのRe/Rthの変化量を0.01乃至0.1とすることが可能である。ここで、延伸倍率1%あたりのRe/Rthの変化量は、延伸倍率5%以上の少なくとも3点の延伸倍率に対するRe/Rth比を一次近似した時の傾きから求めることができる。

【0021】

## [セルロースアシレートフィルム]

次に、本発明において用いられるセルロースアシレートについて詳細に記載する。本発明においては異なる2種類以上のセルロースアシレートを混合して用いても良い。

前記のセルロースアシレートは、好ましくはセルロースの水酸基をアセチル基および炭素原子数が3～22のアシル基で置換して得られたセルロースの混合脂肪酸エステルであって、セルロースの水酸基への置換度が下記式(VI)及び(VII)を満足するセルロースアシレートである。

$$\text{式 (VI)}: 2.0 \leq A + B \leq 3.0$$

$$\text{式 (VII)}: 0 < B$$

ここで、式中A及びBはセルロースの水酸基に置換されているアシル基の置換度を表し、Aはアセチル基の置換度、またBは炭素原子数3～22のアシル基の置換度である。

セルロースを構成する $\beta$ -1,4結合しているグルコース単位は、2位、3位および6位に遊離の水酸基を有している。セルロースアシレートは、これらの水酸基の一部または全部をアシル基によりエステル化した重合体(ポリマー)である。アシル置換度は、2位、3位および6位のそれぞれについて、セルロースがエステル化している割合(100%のエステル化は置換度1)を意味する。

本発明では、水酸基のAとBとの置換度の総和(A+B)は、上記式(VI)に示すように、2.0～3.0であり、好ましくは2.2～2.9であり、特に好ましくは2.40～2.85である。また、Bの置換度は上記式(VII)に示すように、0より大きいことが好ましく、0.6以上であることがさらに好ましい。

A+Bが2.0未満であると、親水性が強くなり環境湿度の影響を受けやすくなる。

さらにBはその28%以上が6位水酸基の置換基であるのが好ましいが、より好ましくは30%以上が6位水酸基の置換基であり、31%以上がさらに好ましく、特に32%以上が6位水酸基の置換基であることが好ましい。

また更に、セルロースアシレートの6位のAとBの置換度の総和が0.75以上であるのが好ましく、さらには0.80以上が、特に0.85以上が好ましい。これらのセルロースアシレートフィルムにより溶解性、濾過性の好ましいフィルム調製用の溶液が作製でき、非塩素系有機溶媒においても、良好な溶液の作製が可能となる。更に粘度が低くろ過性のよい溶液の作成が可能となる。

## 【0022】

また、セルロースアシレートフィルムが偏光板の液晶セル側に配置される保護膜である場合、セルロースを構成するグルコース単位の2位の水酸基のアシル基による置換度をDS2、3位の水酸基のアシル基による置換度をDS3、6位の水酸基のアシル基による置換度をDS6としたときに、下記式(XII)および(XIII)を満たすことが好ましい。

$$\text{式 (XII)}: 2.0 \leq \text{DS}2 + \text{DS}3 + \text{DS}6 \leq 3.0$$

$$\text{式 (XIII)}: \text{DS}6 / (\text{DS}2 + \text{DS}3 + \text{DS}6) \geq 0.315$$

上記式(XII)および(XIII)を満たすことにより、光学性能を好ましい範囲で調整することが容易となり、好ましい。

なお、 $\text{DS}2 + \text{DS}3 + \text{DS}6$  をアセチル置換度、 $\text{DS}6 / (\text{DS}2 + \text{DS}3 + \text{DS}6)$  を6位置換度と呼ぶこともある。

## 【0023】

前記炭素原子数3以上のアシル基としては、脂肪族基でも芳香族炭化水素基でもよく特に限定されない。それらは、例えばセルロースのアルキルカルボニルエステル、アルケニルカルボニルエステルあるいは芳香族カルボニルエステル、芳香族アルキルカルボニルエステルなどであり、それぞれさらに置換された基を有していてもよい。好ましい炭素原子数3以上のアシル基としては、プロピオニル、ブタノイル、ケブタノイル、ヘキサノイル、オクタノイル、デカノイル、ドデカノイル、トリデカノイル、テトラデカノイル、ヘキサデカノイル、オクタデカノイル、i s o-ブタノイル、t-ブタノイル、シクロヘキサノカルボニル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などを挙げる事が出来る。これらの中でも、好ましくはプロピオニル、ブタノイル、ドデカノイ

ル、オクタデカノイル、トータノイル、オレオイル、ベンゾイル、ナフチルカルボニル、シンナモイル基などである。特に好ましくはプロピオニル、ブタノイル基である。また、プロピオニル基の場合には置換度Bは1.3以上であるのが好ましい。

#### 【0024】

前記混合脂肪酸セルロースアシレートとしては、具体的には、セルロースアセテートプロピオネート、セルロースアセテートブチレートが挙げられる。

#### 【0025】

(セルロースアシレートの合成方法)

セルロースアシレートの合成方法の基本的な原理は、右田他、木材化学180~190頁(共立出版、1968年)に記載されている。代表的な合成方法は、カルボン酸無水物-酢酸-硫酸触媒による液相酢化法である。

前記セルロースアシレートを得るには、具体的には、綿花リントや木材パルプ等のセルロース原料を適当量の酢酸で前処理した後、予め冷却したカルボン酸化混液に投入してエステル化し、完全セルロースアシレート(2位、3位および6位のアシル置換度の合計が、ほぼ3.00)を合成する。上記カルボン酸化混液は、一般に溶媒としての酢酸、エステル化剤としての無水カルボン酸および触媒としての硫酸を含む。無水カルボン酸は、これと反応するセルロースおよび系内に存在する水分の合計よりも、化学量論的に過剰量で使用する事が普通である。エステル化反応終了後に、系内に残存している過剰の無水カルボン酸の加水分解およびエステル化触媒の一部の中和のために、中和剤(例えば、カルシウム、マグネシウム、鉄、アルミニウムまたは亜鉛の炭酸塩、酢酸塩または酸化物)の水溶液を添加する。次に、得られた完全セルロースアシレートを少量の酢化反応触媒(一般には、残存する硫酸)の存在下で、50~90℃に保つことによりケン化熟成し、所望のアシル置換度および重合度を有するセルロースアシレートまで変化させる。所望のセルロースアシレートが得られた時点で、系内に残存している触媒を前記のような中和剤を用いて完全に中和するか、あるいは中和することなく水または希硫酸中にセルロースアシレート溶液を投入(あるいは、セルロースアシレート溶液中に、水または希硫酸を投入)してセルロースアシレートを分離し、洗浄および安定化処理を行う等して、前記の特定のセルロースアシレートを得ることができる。

#### 【0026】

前記セルロースアシレートフィルムは、フィルムを構成するポリマー成分が実質的に上記の特定のセルロースアシレートからなることが好ましい。『実質的に』とは、ポリマー成分の55質量%以上(好ましくは70質量%以上、さらに好ましくは80質量%以上)を意味する。

前記セルロースアシレートは、粒子状で使用する事が好ましい。使用する粒子の90質量%以上は、0.5~5mmの粒子径を有することが好ましい。また、使用する粒子の50質量%以上が1~4mmの粒子径を有することが好ましい。セルロースアシレート粒子は、なるべく球形に近い形状を有することが好ましい。

本発明で好ましく用いられるセルロースアシレートの重合度は、粘度平均重合度で、好ましくは200~700、より好ましくは250~550、更に好ましくは250~400であり、特に好ましくは250~350である。平均重合度は、宇田らの極限粘度法(宇田和夫、斉藤秀夫、繊維学会誌、第18巻第1号、105~120頁、1962年)により測定できる。更に特開平9-95538号公報に詳細に記載されている。

#### 【0027】

低分子成分が除去されると、平均分子量(重合度)が高くなるが、粘度は通常のセルロースアシレートよりも低くなるため、前記セルロースアシレートとしては低分子成分を除去したものが有用である。低分子成分の少ないセルロースアシレートは、通常の方法で合成したセルロースアシレートから低分子成分を除去することにより得ることができる。低分子成分の除去は、セルロースアシレートを適当な有機溶媒で洗浄することにより実施できる。なお、低分子成分の少ないセルロースアシレートを製造する場合、酢化反応における硫酸触媒量を、セルロースアシレート100質量部に対して0.5~25質量部に調整

することが好ましい。硫酸触媒の量を上記範囲にすると、分子量分布の点でも好ましい（分子量分布の均一な）セルロースアシレートを合成することができる。セルロースアシレートの製造時に使用される際には、その含水率は2質量%以下であることが好ましく、さらに好ましくは1質量%以下であり、特に0.7質量%以下である。一般に、セルロースアシレートは、水を含有しており含水率2.5～5質量%が知られている。本発明でこのセルロースアシレートの含水率にするためには、乾燥することが必要であり、その方法は目的とする含水率になれば特に限定されない。

前記セルロースアシレートの原料綿や合成方法は、発明協会公開技報公技番号2001-1745号（2001年3月15日発行、発明協会）p. 7-12に詳細に記載されている原料綿や合成方法を採用できる。

#### 【0028】

本発明に関するセルロースアシレートフィルムは、前記の特定のセルロースアシレートと必要に応じて添加剤とを有機溶媒に溶解させた溶液を用いてフィルム化することにより得ることができる。

#### 【0029】

[レターデーション制御剤]

本発明では、一般式（I）で表される化合物と少なくとも3つの置換基を有する環状化合物とを併用してセルロースエステルフィルムに添加する。少なくとも3つの置換基を有する環状化合物、一般式（I）で示される化合物は共に、セルロースエステルフィルムのレターデーション上昇剤として機能できる。

ここで、少なくとも3つの置換基を有する環状化合物とは、少なくとも2つの芳香環を有する芳香族化合物が好ましく、一般式（II）で表される1, 3, 5-トリアジン環を有する化合物を好ましく用いることができる。またはポルフィリン骨格を有する化合物を好ましく用いることができる。特に特開2001-166144号公報に記載の化合物を用いることが好ましい。

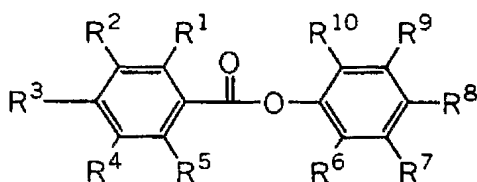
#### 【0030】

以下に、一般式（1）で表される化合物に関して詳細に説明する。

一般式（1）

#### 【0031】

【化4】



#### 【0032】

（式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。 $R^8$  は水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数2～6のアルキニル基、炭素数6～12のアリール基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～12のアリールオキシ基、炭素数2～12のアルコキシカルボニル基、炭素数2～12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。）

#### 【0033】

一般式（1）中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表し、置換基は後述の置換基Tが適用できる。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$  および  $R^5$  のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。好ましくは  $R^1$ 、 $R^3$  または  $R^5$  のうちの1つが電子供与性基であり、 $R^3$  が電子供与性基であることが



より好ましい。

電子供与性基とはHammetの $\sigma_p$  値が0以下のものを表し、Chem. Rev., 91, 165 (1991). 記載のHammetの $\sigma_p$  値が0以下のものが好ましく適用でき、より好ましくは-0.85~0のものが用いられる。例えば、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基などが挙げられる。

電子供与性基として好ましくはアルキル基、アルコキシ基であり、より好ましくはアルコキシ基（好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6特に好ましくは炭素数1~4である。）である。

#### 【0034】

$R^1$  として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくはアルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基（好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4）であり、最も好ましくはメトキシ基である。

#### 【0035】

$R^2$  として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1~4、より好ましくはメチル基である。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4）である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

#### 【0036】

$R^3$  として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、アルキル基、アルコキシ基であり、特に好ましくはアルコキシ基（好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4）である。最も好ましくはn-プロポキシ基、エトキシ基、メトキシ基である。

#### 【0037】

$R^4$  として好ましくは、水素原子または電子供与性基であり、より好ましくは水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、更に好ましくは、水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基（好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4）であり、特に好ましくは水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数1~4のアルコキシ基であり、最も好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

#### 【0038】

$R^5$  として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アミノ基、水酸基であり、より好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基であり、更に好ましくは水素原子、アルキル基（好ましくは炭素数1~4より好ましくはメチル基である。）、アルコキシ基（好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6特に好ましくは炭素数1~4）である。特に好ましくは水素原子、メチル基、メトキシ基である。

#### 【0039】

$R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  および $R^{10}$  として好ましくは水素原子、炭素数1~12のアルキル基、炭素数1~12のアルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくは、水素原子、ハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子など）であり、更に好ましくは水素原子である。

#### 【0040】

$R^8$  は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素数2~12のアシルアミノ基、シア

ノ基またはハロゲン原子を表し、可能な場合には置換基を有してもよく、置換基としては後述の置換基 T が適用できる。

$R^8$  として好ましくは炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 2~6 のアルキニル基、炭素数 6~12 のアリール基、炭素数 1~12 のアルコキシ基、炭素数 2~12 アリールオキシ基であり、より好ましくは、炭素数 6~12 のアリール基、炭素数 1~12 のアルコキシ基、炭素数 6~12 のアリールオキシ基であり、更に好ましくは炭素数 1~12 のアルコキシ基（好ましくは炭素数 1~12、より好ましくは炭素数 1~8、更に好ましくは炭素数 1~6、特に好ましくは炭素数 1~4 である。）であり、特に好ましくは、メトキシ基、エトキシ基、n-プロポキシ基、iso-プロポキシ基、n-ブトキシ基である。

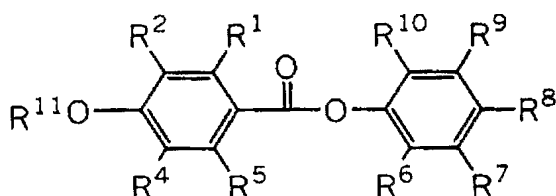
【0041】

一般式 (1) のうちより好ましくは下記一般式 (1-A) である。

一般式 (1-A)

【0042】

【化5】



【0043】

(式中、 $R^{11}$  はアルキル基を表す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。 $R^8$  は水素原子、炭素数 1~4 のアルキル基、炭素数 2~6 のアルキニル基、炭素数 6~12 のアリール基、炭素数 1~12 のアルコキシ基、炭素数 6~12 のアリールオキシ基、炭素数 2~12 のアルコキシカルボニル基、炭素数 2~12 のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

一般式 (1-A) 中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ一般式 (1) におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

【0044】

一般式 (1-A) 中、 $R^{11}$  は炭素数 1~12 のアルキル基を表し、 $R^{11}$  で表されるアルキル基は直鎖でも分岐があってもよく、また更に置換基を有してもよいが、好ましくは炭素数 1~12 のアルキル基、より好ましくは炭素数 1~8 アルキル基、更に好ましくは炭素数 1~6 アルキル基、特に好ましくは炭素数 1~4 のアルキル基（例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、tert-ブチル基などが挙げられる）を表す。

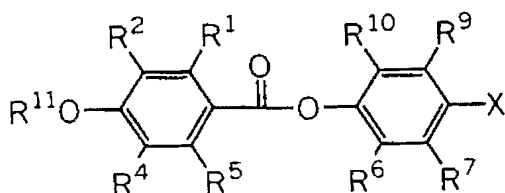
【0045】

一般式 (1) のうちより好ましくは下記一般式 (1-B) である。

一般式 (1-B)

【0046】

【化6】



## 【0047】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$  および  $R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子、または置換基を表す。 $R^{11}$  は炭素数1~12のアルキル基を表す。 $X$ は炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素数2~12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。)

## 【0048】

一般式(1-B)中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$  は一般式(1)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

一般式(1-B)中、 $R^{11}$  は一般式(1-A)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。

## 【0049】

一般式(1-B)中、 $X$ は炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数6~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、炭素数2~12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  がすべて水素原子の場合には $X$ として好ましくはアルキル基、アルキニル基、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、より好ましくは、アリール基、アルコキシ基、アリールオキシ基であり、更に好ましくはアルコキシ基(好ましくは炭素数1~12、より好ましくは炭素数1~8、更に好ましくは炭素数1~6、特に好ましくは炭素数1~4である。)であり、特に好ましくは、メトキシ基、メトキシ基、*n*-プロポキシ基、*iso*-プロポキシ基、*n*-ブトキシ基である。

## 【0050】

$R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  のうち少なくとも1つが置換基の場合には $X$ として好ましくはアルキニル基、アリール基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、であり、より好ましくはアリール基(好ましくは炭素数6~12)、シアノ基、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~12)であり、更に好ましくはアリール基(好ましくは炭素数6~12のアリール基であり、より好ましくはフェニル基、*p*-シアノフェニル基、*p*-メトキシフェニル基である。)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素2~12、より好ましくは炭素数2~6、更に好ましくは炭素数2~4、特に好ましくはメトキシカルボニル、エトキシカルボニル、*n*-プロポキシカルボニルである。)、シアノ基であり、特に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*n*-プロポキシカルボニル基、シアノ基である。

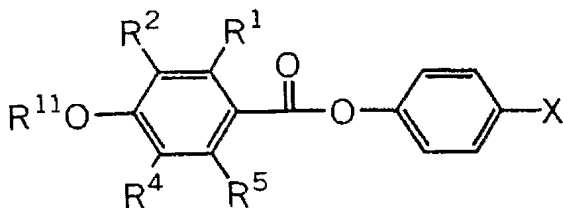
## 【0051】

一般式(1)のうち更に好ましくは下記一般式(1-C)である。

一般式(1-C)

## 【0052】

【化7】



## 【0053】

(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 、 $R^{11}$  および  $X$  は一般式(1-B)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

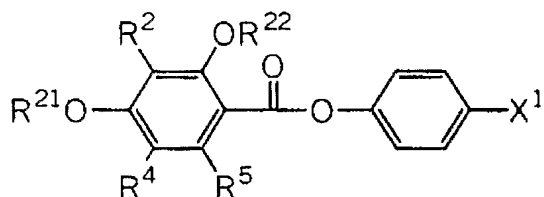
## 【0054】

一般式(1)で表される化合物の中で好ましいのは下記一般式(1-D)で表される化合物である。

一般式(1-D)

【0055】

【化8】



【0056】

(式中、 $R^2$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は一般式(1-C)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$  はそれぞれ独立に炭素数1~4のアルキル基である。 $X^1$  は炭素数6~12のアリール基、炭素数2~12のアルコキシカルボニル基、又はシアノ基である。)

【0057】

$R^{21}$  は炭素数1~4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基である。

$R^{22}$  は炭素数1~4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1~3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

【0058】

$X^1$  は炭素数6~12のアリール基、炭素2~12アルコキシカルボニル基、又はシアノ基であり、好ましくは炭素数6~10のアリール基、炭素数2~6アルコキシカルボニル基、シアノ基であり、より好ましくはフェニル基、p-シアノフェニル基、p-メトキシフェニル基、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、n-プロポキシカルボニル、シアノ基であり、更に好ましくは、フェニル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、n-プロポキシカルボニル基、シアノ基である。

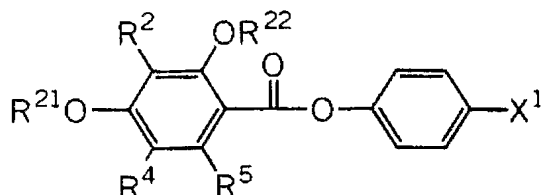
【0059】

一般式(1)のうち最も好ましくは下記一般式(1-E)である。

一般式(1-E)

【0060】

【化9】



【0061】

(式中、 $R^2$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は一般式(1-D)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様だが、いずれか1つは $-OR^{13}$ で表される基である( $R^{13}$ は炭素数1~4のアルキル基である。))。 $R^{21}$ 、 $R^{22}$ 、 $X^1$  は一般式(1-D)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様である。)

【0062】

一般式(1-E)中、 $R^2$ 、 $R^4$  および  $R^5$  は一般式(1-D)におけるそれらと同義であり、また好ましい範囲も同様だが、いずれか1つは $-OR^{13}$ で表される基であり( $R^{13}$ は炭素数1~4のアルキル基である。)、好ましくは $R^4$ 、 $R^5$  が $-OR^{13}$ で表される基であり、よ

り好ましくは $R^4$  が $-OR^{13}$ で表される基である。

$R^{13}$ は炭素数1～4のアルキル基を表し、好ましくは炭素数1～3のアルキル基であり、より好ましくはエチル基、メチル基であり、更に好ましくはメチル基である。

#### 【0063】

以下に前述の置換基Tについて説明する。

#### 【0064】

置換基Tとしては例えばアルキル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメチル、エチル、i s o -プロピル、t e r t -ブチル、n -オクチル、n -デシル、n -ヘキサデシル、シクロプロピル、シクロペンチル、シクロヘキシルなどが挙げられる。）、アルケニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばビニル、アリル、2 -ブテニル、3 -ペンテニルなどが挙げられる。）、アルキニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～12、特に好ましくは炭素数2～8であり、例えばプロパルギル、3 -ペンチニルなどが挙げられる。）、アリール基（好ましくは炭素数6～30、より好ましくは炭素数6～20、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニル、p -メチルフェニル、ナフチルなどが挙げられる。）、置換又は未置換のアミノ基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～10、特に好ましくは炭素数0～6であり、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、ジベンジルアミノなどが挙げられる。）、

#### 【0065】

アルコキシ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～12、特に好ましくは炭素数1～8であり、例えばメトキシ、エトキシ、ブトキシなどが挙げられる。）、アリールオキシ基（好ましくは炭素数6～20、より好ましくは炭素数6～16、特に好ましくは炭素数6～12であり、例えばフェニルオキシ、2 -ナフチルオキシなどが挙げられる。）、アシル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばアセチル、ベンゾイル、ホルミル、ピバロイルなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニル基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニルなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニル基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～10であり、例えばフェニルオキシカルボニルなどが挙げられる。）、アシルオキシ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセトキシ、ベンゾイルオキシなどが挙げられる。）、

#### 【0066】

アシルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～10であり、例えばアセチルアミノ、ベンゾイルアミノなどが挙げられる。）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～20、より好ましくは炭素数2～16、特に好ましくは炭素数2～12であり、例えばメトキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～20、より好ましくは炭素数7～16、特に好ましくは炭素数7～12であり、例えばフェニルオキシカルボニルアミノなどが挙げられる。）、スルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばメタンスルホニルアミノ、ベンゼンスルホニルアミノなどが挙げられる。）、スルファモイル基（好ましくは炭素数0～20、より好ましくは炭素数0～16、特に好ましくは炭素数0～12であり、例えばスルファモイル、メチルスルファモイル、ジメチルスルファモイル、フェニルスルファモイルなどが挙げられる。）、

#### 【0067】

カルバモイル基（好ましくは炭素数1～20、より好ましくは炭素数1～16、特に好ましくは炭素数1～12であり、例えばカルバモイル、メチルカルバモイル、ジエチルカルバモイル、フェニルカルバモイルなどが挙げられる。）、アルキルチオ基（好ましくは炭

素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメチルチオ、エチルチオなどが挙げられる。)、アリールチオ基(好ましくは炭素数 6～20、より好ましくは炭素数 6～16、特に好ましくは炭素数 6～12 であり、例えばフェニルチオなどが挙げられる。)、スルホニル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメシル、トシルなどが挙げられる。)、

#### 【0068】

スルフィニル基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばメタンスルフィニル、ベンゼンスルフィニルなどが挙げられる。)、ウレイド基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばウレイド、メチルウレイド、フェニルウレイドなどが挙げられる。)、リン酸アミド基(好ましくは炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～16、特に好ましくは炭素数 1～12 であり、例えばジエチルリン酸アミド、フェニルリン酸アミドなどが挙げられる。)、ヒドロキシ基、メルカプト基、ハロゲン原子(例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子)、シアノ基、スルホ基、カルボキシ基、ニトロ基、ヒドロキサム酸基、スルフィノ基、ヒドラジノ基、イミノ基、ヘテロ環基(好ましくは炭素数 1～30、より好ましくは 1～12 であり、ヘテロ原子としては、例えば窒素原子、酸素原子、硫黄原子、具体的には例えばイミダゾリル、ピリジル、キノリル、フリル、ピペリジル、モルホリノ、ベンゾオキサゾリル、ベンズイミダゾリル、ベンズチアゾリルなどが挙げられる。)、シリル基(好ましくは、炭素数 3～40、より好ましくは炭素数 3～30、特に好ましくは、炭素数 3～24 であり、例えば、トリメチルシリル、トリフェニルシリルなどが挙げられる)などが挙げられる。これらの置換基は更に置換されてもよい。

#### 【0069】

また、置換基が二つ以上ある場合は、同じでも異なってもよい。また、可能な場合には互いに連結して環を形成してもよい。

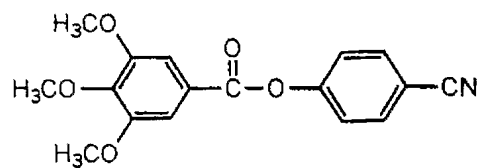
#### 【0070】

以下に一般式(1)で表される化合物に関して具体例をあげて詳細に説明するが、本発明は以下の具体例によって何ら限定されることはない。

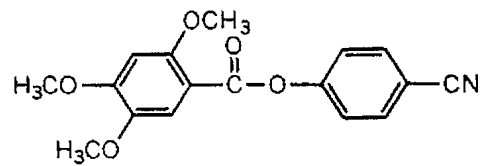
#### 【0071】

## 【化 10】

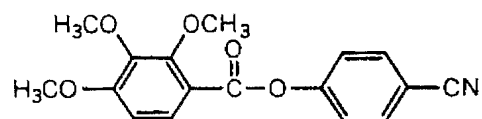
A-1



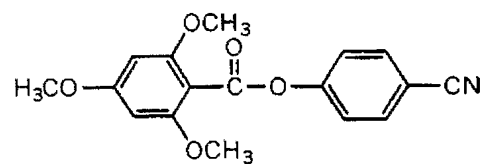
A-2



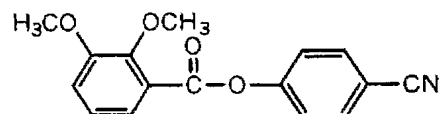
A-3



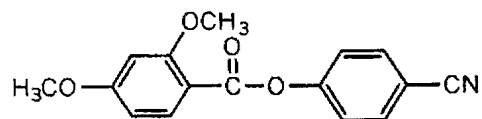
A-4



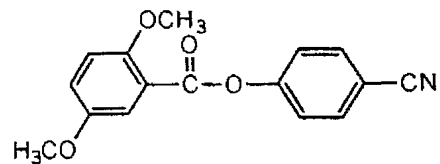
A-5



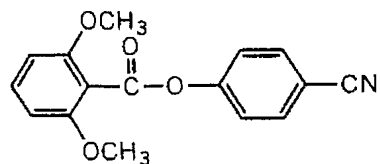
A-6



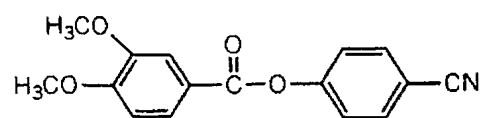
A-7



A-8



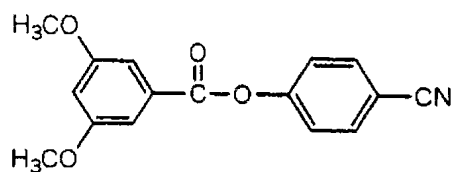
A-9



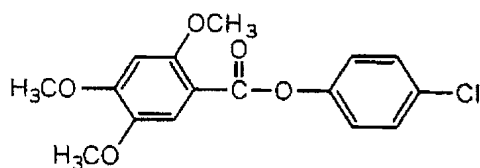
【0072】

【化11】

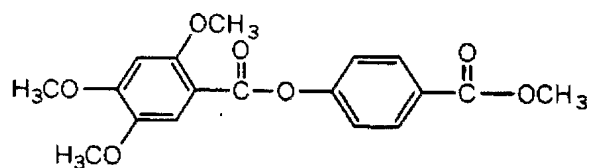
A-10



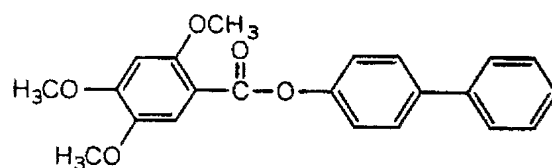
A-11



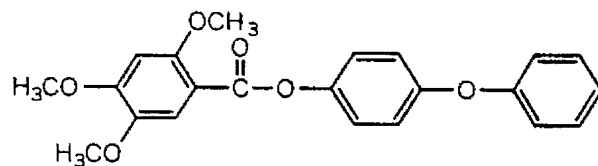
A-12



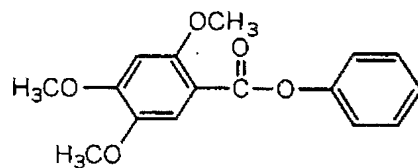
A-13



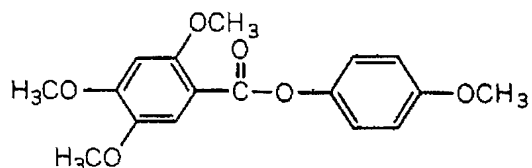
A-14



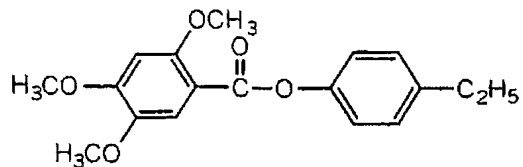
A-15



A-16



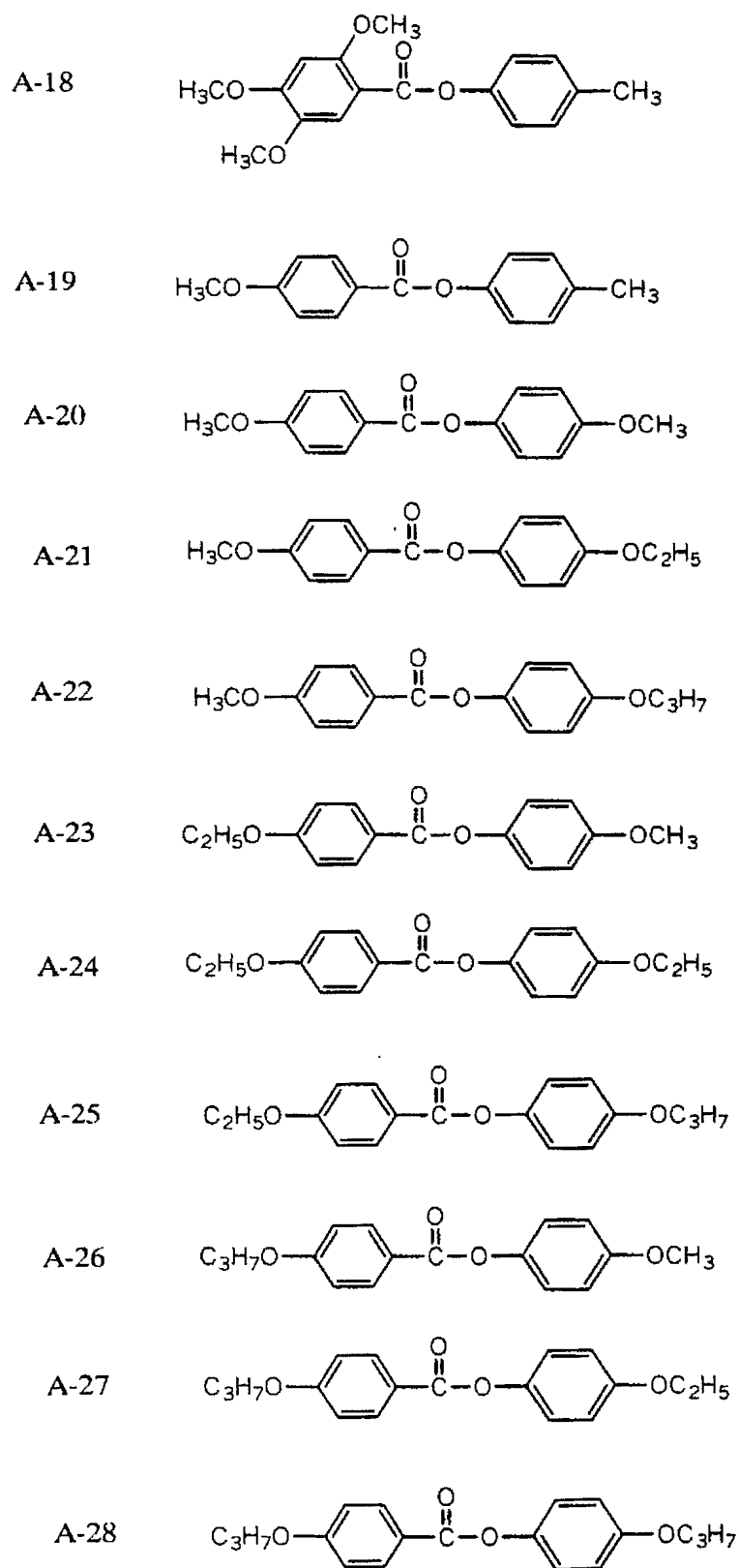
A-17



【0073】

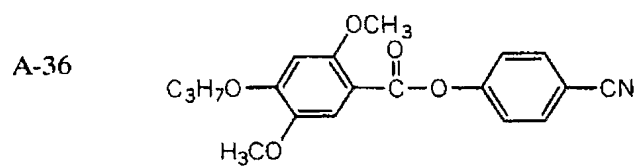
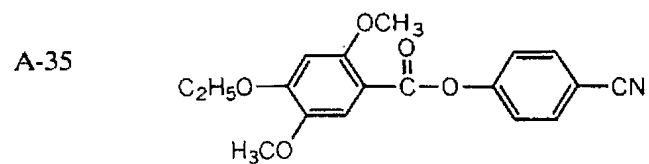
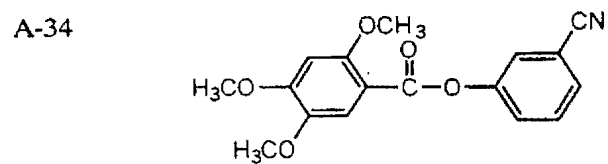
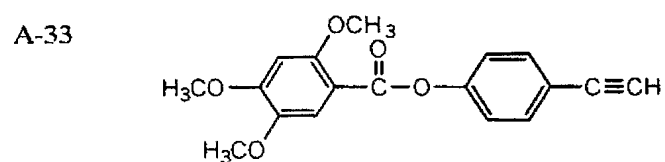
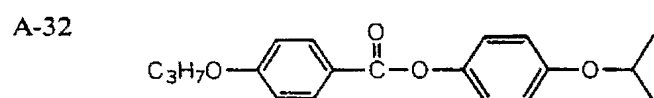
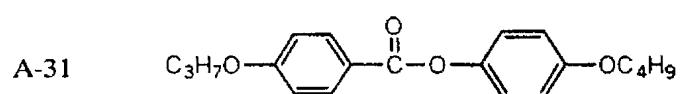
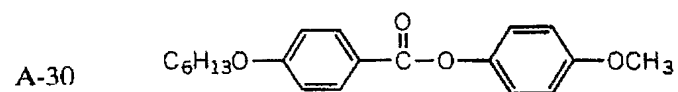
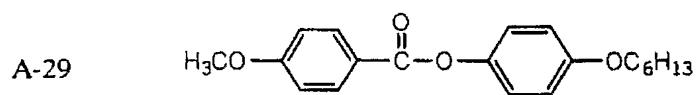


## 【化 1 2】



## 【0 0 7 4】

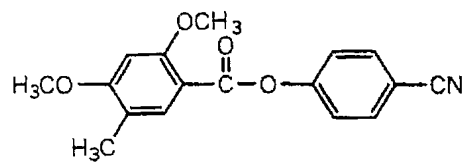
## 【化 13】



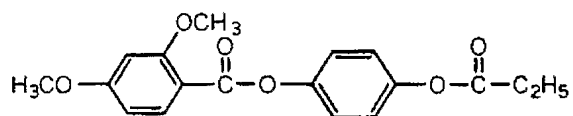
## 【0075】

## 【化 14】

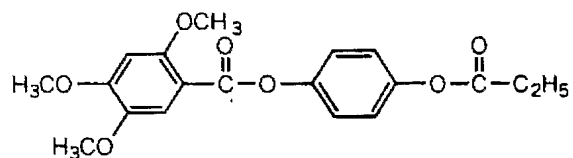
A-37



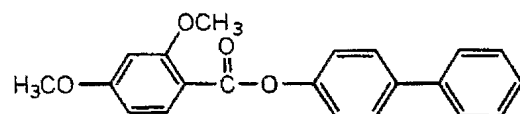
A-38



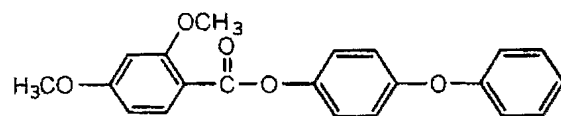
A-39



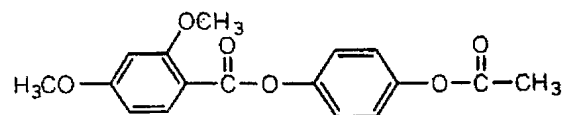
A-40



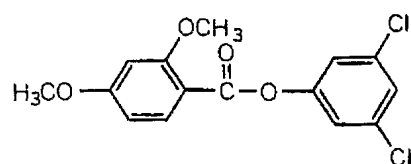
A-41



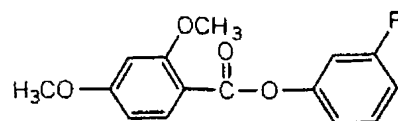
A-42



A-43

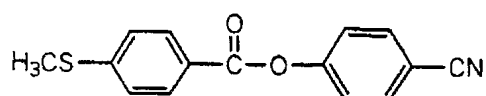


A-45

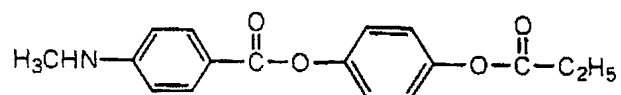


## 【化15】

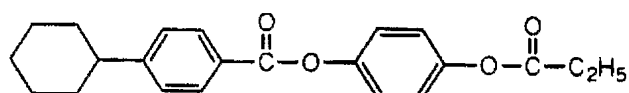
A-46



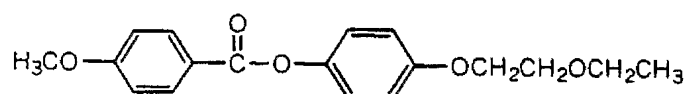
A-47



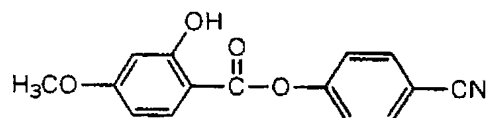
A-48



A-49



A-50



## 【0077】

本発明一般式(1)で表される化合物は置換安息香酸とフェノール誘導体の一般的なエステル反応によって合成でき、エステル結合形成反応であればどのような反応を用いてもよい。例えば、置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法、縮合剤あるいは触媒を用いて置換安息香酸とフェノール誘導体を脱水縮合する方法などがあげられる。

製造プロセス等を考慮すると置換安息香酸を酸ハロゲン化物に官能基変換した後、フェノールと縮合する方法が好ましい。

## 【0078】

反応溶媒として炭化水素系溶媒(好ましくはトルエン、キシレンが挙げられる。)、エーテル系溶媒(好ましくはジメチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどが挙げられる)、ケトン系溶媒、エステル系溶媒、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドなどを用いることができる。これらの溶媒は単独でも数種を混合して用いてもよく、反応溶媒として好ましくはトルエン、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミドである。

## 【0079】

反応温度としては、好ましくは0~150℃、より好ましくは0~100℃、更に好ましくは0~90℃であり、特に好ましくは20℃~90℃である。

本反応には塩基を用いないのが好ましく、塩基を用いる場合には有機塩基、無機塩基のどちらでもよく、好ましくは有機塩基であり、ピリジン、3級アルキルアミン(好ましくはトリエチルアミン、エチルジイソプロピルアミンなどが挙げられる)である。

## 【0080】

一般式(I)で示される化合物および、少なくとも3つの置換基を有する環状化合物はそれぞれ、セルロースアセテート100質量部に対して、0.01乃至20質量部の範囲で使用する。一般式(I)で示される化合物および、少なくとも3つの置換基を有する環

状化合物は、セルロースアセテート100質量部に対して、0.05乃至15質量部の範囲で使用することが好ましく、0.1乃至10質量部の範囲で使用することがさらに好ましい。一般式(I)で示される化合物および、少なくとも3つの置換基を有する環状化合物はそれぞれ、2種以上の化合物を併用しても良い。

#### 【0081】

特開2001-166144号公報に明記されているように、一般に円盤状化合物は、棒状化合物よりもレターデーション上昇効果が優れており、比較的少量の使用量でもセルロースエステルフィルムのレターデーションを上昇させることができる。しかし、Reレターデーション値のみでなくRthレターデーション値も上昇してしまうため、円盤状化合物のみを用いて、本発明の目的である、高Reレターデーション値を持ち、低Rthレターデーション値を持つセルロースエステルフィルムを作製することは困難であった。

また、棒状化合物を使用すると、Re/Rth比の大きいセルロースアセテートフィルムを作製することができるが、棒状化合物のみを用いて本発明の目的である高Reレターデーション値を達成するには、棒状化合物を多量に添加する必要がある。添加量が増えるとコスト的に不利になるばかりでなく、セルロースエステルフィルムの表面に析出(ブリードアウト)が生じやすくなり、製造適性上好ましくない。そのため、棒状化合物のみを用いて本発明の目的である光学性能を有したセルロースエステルフィルムを作製することも困難であった。

#### 【0082】

本発明者が鋭意研究した結果、円盤状化合物と棒状化合物(一般式(I)で示される化合物)を併用して添加することで、単純な足し合わせ効果のみでなく、予想以上の好ましい光学性能(高Reレターデーション値、低Rthレターデーション値)を達成できることがわかった。

#### 【0083】

[セルロースアセテートフィルムの製造]

ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造することが好ましい。ソルベントキャスト法では、セルロースアシレートを有機溶媒に溶解した溶液(ドープ)を用いてフィルムを製造する。

有機溶媒は、炭素原子数が3乃至12のエーテル、炭素原子数が3乃至12のケトン、炭素原子数が3乃至12のエステルおよび炭素原子数が1乃至6のハロゲン化炭化水素から選ばれる溶媒を含むことが好ましい。

エーテル、ケトンおよびエステルは、環状構造を有していてもよい。エーテル、ケトンおよびエステルの官能基(すなわち、 $-O-$ 、 $-CO-$ および $-COO-$ )のいずれかを二つ以上有する化合物も、有機溶媒として用いることができる。有機溶媒は、アルコール性水酸基のような他の官能基を有していてもよい。二種類以上の官能基を有する有機溶媒の場合、その炭素原子数は、いずれかの官能基を有する化合物の規定範囲内であればよい。

#### 【0084】

炭素原子数が3乃至12のエーテル類の例には、ジイソプロピルエーテル、ジメトキシメタン、ジメトキシエタン、1,4-ジオキサン、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン、アニソールおよびフェネトールが含まれる。

炭素原子数が3乃至12のケトン類の例には、アセトン、メチルエチルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノンおよびメチルシクロヘキサノンが含まれる。

炭素原子数が3乃至12のエステル類の例には、エチルホルメート、プロピルホルメート、ペンチルホルメート、メチルアセテート、エチルアセテートおよびペンチルアセテートが含まれる。

二種類以上の官能基を有する有機溶媒の例には、2-エトキシエチルアセテート、2-メトキシエタノールおよび2-ブトキシエタノールが含まれる。

ハロゲン化炭化水素の炭素原子数は、1または2であることが好ましく、1であること

が最も好ましい。ハロゲン化炭化水素のハロゲンは、塩素であることが好ましい。ハロゲン化炭化水素の水素原子が、ハロゲンに置換されている割合は、25乃至75モル%であることが好ましく、30乃至70モル%であることがより好ましく、35乃至65モル%であることがさらに好ましく、40乃至60モル%であることが最も好ましい。メチレンクロリドが、代表的なハロゲン化炭化水素である。

二種類以上の有機溶媒を混合して用いてもよい。

#### 【0085】

一般的な方法でセルロースアシレート溶液を調製できる。一般的な方法とは、0℃以上の温度（常温または高温）で、処理することを意味する。溶液の調製は、通常のソルベントキャスト法におけるドーブの調製方法および装置を用いて実施することができる。なお、一般的な方法の場合は、有機溶媒としてハロゲン化炭化水素（特にメチレンクロリド）を用いることが好ましい。

セルロースアシレートの量は、得られる溶液中に10乃至40質量%含まれるように調整する。セルロースアシレートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。有機溶媒（主溶媒）中には、後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

溶液は、常温（0乃至40℃）でセルロースアシレートと有機溶媒とを攪拌することにより調製することができる。高濃度の溶液は、加圧および加熱条件下で攪拌してもよい。具体的には、セルロースアシレートと有機溶媒とを加圧容器に入れて密閉し、加圧下で溶媒の常温における沸点以上、かつ溶媒が沸騰しない範囲の温度に加熱しながら攪拌する。加熱温度は、通常は40℃以上であり、好ましくは60乃至200℃であり、さらに好ましくは80乃至110℃である。

#### 【0086】

各成分は予め粗混合してから容器に入れてもよい。また、順次容器に投入してもよい。容器は攪拌できるように構成されている必要がある。窒素ガス等の不活性気体を注入して容器を加圧することができる。また、加熱による溶媒の蒸気圧の上昇を利用してもよい。あるいは、容器を密閉後、各成分を圧力下で添加してもよい。

加熱する場合、容器の外部より加熱することが好ましい。例えば、ジャケットタイプの加熱装置を用いることができる。また、容器の外部にプレートヒーターを設け、配管して液体を循環させることにより容器全体を加熱することもできる。

容器内部に攪拌翼を設けて、これを用いて攪拌することが好ましい。攪拌翼は、容器の壁付近に達する長さのものが好ましい。攪拌翼の末端には、容器の壁の液膜を更新するため、掻取翼を設けることが好ましい。

容器には、圧力計、温度計等の計器類を設置してもよい。容器内で各成分を溶剤中に溶解する。調製したドーブは冷却後容器から取り出すか、あるいは、取り出した後、熱交換器等を用いて冷却する。

#### 【0087】

冷却溶解法により、溶液を調製することもできる。冷却溶解法では、通常の溶解方法では溶解させることが困難な有機溶媒中にもセルロースアセテートを溶解させることができる。なお、通常の溶解方法でセルロースアセテートを溶解できる溶媒であっても、冷却溶解法によると迅速に均一な溶液が得られるとの効果がある。

冷却溶解法では最初に、室温で有機溶媒中にセルロースアセテートを攪拌しながら徐々に添加する。

セルロースアシレートの量は、この混合物中に10乃至40質量%含まれるように調整することが好ましい。セルロースアシレートの量は、10乃至30質量%であることがさらに好ましい。さらに、混合物中には後述する任意の添加剤を添加しておいてもよい。

#### 【0088】

次に、混合物を-100乃至-10℃（好ましくは-80乃至-10℃、さらに好ましくは-50乃至-20℃、最も好ましくは-50乃至-30℃）に冷却する。冷却は、例えば、ドライアイス・メタノール浴（-75℃）や冷却したジエチレングリコール溶液（-30乃至-20℃）中で実施できる。このように冷却すると、セルロースアシレートと

有機溶媒の混合物は固化する。

冷却速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。冷却速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、冷却速度は、冷却を開始する時の温度と最終的な冷却温度との差を冷却を開始してから最終的な冷却温度に達するまでの時間で割った値である。

#### 【0089】

さらに、これを0乃至 $200^{\circ}\text{C}$ （好ましくは0乃至 $150^{\circ}\text{C}$ 、さらに好ましくは0乃至 $120^{\circ}\text{C}$ 、最も好ましくは0乃至 $50^{\circ}\text{C}$ ）に加温すると、有機溶媒中にセルロースアセテートが溶解する。昇温は、室温中に放置するだけでもよいし、温浴中で加温してもよい。

加温速度は、 $4^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが好ましく、 $8^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることがさらに好ましく、 $12^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 以上であることが最も好ましい。加温速度は、速いほど好ましいが、 $10000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が理論的な上限であり、 $1000^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が技術的な上限であり、そして $100^{\circ}\text{C}/\text{秒}$ が実用的な上限である。なお、加温速度は、加温を開始する時の温度と最終的な加温温度との差を加温を開始してから最終的な加温温度に達するまでの時間で割った値である。

以上のようにして、均一な溶液が得られる。なお、溶解が不充分である場合は冷却、加温の操作を繰り返してもよい。溶解が充分であるかどうかは、目視により溶液の外観を観察するだけで判断することができる。

#### 【0090】

冷却溶解法においては、冷却時の結露による水分混入を避けるため、密閉容器を用いることが望ましい。また、冷却加温操作において、冷却時に加圧し、加温時の減圧すると、溶解時間を短縮することができる。加圧および減圧を実施するためには、耐圧性容器を用いることが望ましい。

なお、セルロースアシレート（酢化度：60.9%、粘度平均重合度：299）を冷却溶解法によりメチルアセテート中に溶解した20質量%の溶液は、示差走査熱量測定（DSC）によると、 $33^{\circ}\text{C}$ 近傍にゾル状態とゲル状態との疑似相転移点が存在し、この温度以下では均一なゲル状態となる。従って、この溶液は疑似相転移温度以上、好ましくはゲル相転移温度プラス $10^{\circ}\text{C}$ 程度の温度で保存する必要がある。ただし、この疑似相転移温度は、セルロースアシレートの酢化度、粘度平均重合度、溶液濃度や使用する有機溶媒により異なる。

なお、酢化度とは、セルロース単位重量当たりの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM:D-817-91（セルロースアセテート等の試験法）におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

#### 【0091】

調製したセルロースアシレート溶液（ドープ）から、ソルベントキャスト法によりセルロースアシレートフィルムを製造する。

ドープは、ドラムまたはバンド上に流延し、溶媒を蒸発させてフィルムを形成する。流延前のドープは、固形分量が18乃至35%となるように濃度を調整することが好ましい。ドラムまたはバンドの表面は、鏡面状態に仕上げておくことが好ましい。ソルベントキャスト法における流延および乾燥方法については、米国特許2336310号、同2367603号、同2492078号、同2492977号、同2492978号、同2607704号、同2739069号、同2739070号、英国特許640731号、同736892号の各明細書、特公昭45-4554号、同49-5614号、特開昭60-176834号、同60-203430号、同62-115035号の各公報に記載がある。

#### 【0092】

ドープは、表面温度が $10^{\circ}\text{C}$ 以下のドラムまたはバンド上に流延することが好ましい。流延してから2秒以上風に当てて乾燥することが好ましい。得られたフィルムをドラムま

たはバンドから剥ぎ取り、さらに100から160℃まで逐次温度を変えた高温風で乾燥して残留溶剤を蒸発させることもできる。以上の方法は、特公平5-17844号公報に記載がある。この方法によると、流延から剥ぎ取りまでの時間を短縮することが可能である。この方法を実施するためには、流延時のドラムまたはバンドの表面温度においてドープがゲル化することが必要である。

#### 【0093】

セルロースアシレートフィルムには、機械的物性を改良するため、または乾燥速度を上するために、可塑剤を添加することができる。可塑剤としては、リン酸エステルまたはカルボン酸エステルが用いられる。リン酸エステルの例には、トリフェニルフォスフェート (TPP) およびトリクレジルホスフェート (TCP) が含まれる。

#### 【0094】

カルボン酸エステルとしては、フタル酸エステルおよびクエン酸エステルが代表的である。フタル酸エステルの例には、ジメチルフタレート (DMP)、ジエチルフタレート (DEP)、ジブチルフタレート (DBP)、ジオクチルフタレート (DOP)、ジフェニルフタレート (DPP) およびジエチルヘキシルフタレート (DEHP) が含まれる。クエン酸エステルの例には、O-アセチルクエン酸トリエチル (OACTE) およびO-アセチルクエン酸トリブチル (OACTB) が含まれる。その他のカルボン酸エステルの例には、オレイン酸ブチル、リシノール酸メチルアセチル、セバシン酸ジブチル、種々のトリメリット酸エステルが含まれる。フタル酸エステル系可塑剤 (DMP、DEP、DBP、DOP、DPP、DEHP) が好ましく用いられる。DEPおよびDPPが特に好ましい。

可塑剤の添加量は、セルロースエステルの量の0.1乃至25質量%であることが好ましく、1乃至20質量%であることがさらに好ましく、3乃至15質量%であることが最も好ましい。

#### 【0095】

セルロースアセテートフィルムには、劣化防止剤 (例、酸化防止剤、過酸化分解剤、ラジカル禁止剤、金属不活性化剤、酸捕獲剤、アミン) を添加してもよい。劣化防止剤については、特開平3-199201号、同5-1907073号、同5-194789号、同5-271471号、同6-107854号の各公報に記載がある。劣化防止剤の添加量は、劣化防止剤添加による効果が発現し、フィルム表面への劣化防止剤のブリードアウト (滲み出し) を抑制する観点から、調製する溶液 (ドープ) の0.01乃至1質量%であることが好ましく、0.01乃至0.2質量%であることがさらに好ましい。特に好ましい劣化防止剤の例としては、ブチル化ヒドロキシトルエン (BHT)、トリベンジルアミン (TBA) を挙げることができる。

#### 【0096】

[セルロースアシレートフィルムの延伸処理]

セルロースアセテートフィルムは、延伸処理によりレターデーションを調整することができる。延伸倍率は、3乃至100%であることが好ましい。

延伸方法は請求の範囲を逸脱しない範囲で既存の方法を用いることができるが、面内の均一性の観点から特にテンター延伸が好ましく用いられる。本発明のセルロースアシレートフィルムは少なくとも100cm以上の幅であることが好ましく、全幅のRe値のばらつきが±5nmであることが好ましく、±3nmであることが更に好ましい。また、Rth値のバラツキは±10nmが好ましく、±5nmであることが更に好ましい。また、長さ方向のRe値、及びRth値のバラツキも幅方向のバラツキの範囲内であることが好ましい。

#### 【0097】

また延伸処理は製膜工程の途中で行ってもよいし、製膜して巻き取った原反を延伸処理しても良い。前者の場合には残留溶剤量を含んだ状態で延伸を行っても良く、延伸開始時の残留溶剤量が2乃至50%であることが好ましい。延伸開始時の残留溶剤量とは、テンター延伸であれば、ウェブ (生乾きのドープ) の両端をクリップで掴み始めた時の残留溶



剤量のことであり、5乃至50%で延伸を開始することがさらに好ましく、10乃至45%で延伸を開始することが特に好ましい。なお、残留溶剂量は下記式で計算する。

(残留溶剂量) =

$$100 \times \{ (\text{ウェブ中の溶剂量}) / (\text{ウェブの全体量}) \}$$

また、この際、フィルムを長手方向に搬送しながら長手方向と直交する方向に延伸して該フィルムの遅相軸が該フィルムの長尺方向に対して直交するようにすることが好ましい。

延伸温度は延伸時の残留溶剂量と膜厚によって適当な条件を選ぶことができる。

#### 【0098】

残留溶剤を含む状態で延伸した場合には、延伸後に乾燥させることが好ましい。乾燥方法は前記フィルムの製膜に記載の方法に準じて行うことができる。

延伸後のセルロースアセテートフィルムの厚さは、好ましくは20乃至160 $\mu\text{m}$ であり、より好ましくは60乃至110 $\mu\text{m}$ であり、80乃至110 $\mu\text{m}$ であることが最も好ましい。この膜厚は本発明の光学補償シートの膜厚に相当する。

#### 【0099】

[セルロースアシレートフィルムの波長分散]

光学補償シートに必要な性能として、Reレターデーション値、Rthレターデーション値の波長分散形状が挙げられる。光学補償シートはネガティブリターダーとして働き、ポジティブリターダーである液晶を補償するため、可視光の全波長域で偏光を補償するには、光学補償シートのRthレターデーション値波長分散形状が液晶の波長分散形状と類似していることが必要である。現在、液晶セルに封入している液晶の波長分散形状はほとんどが順分散であることが知られているので、光学補償シートのReレターデーション値、Rthレターデーション値波長分散形状も、順分散形状であること、すなわち、700nmでのReレターデーション値(Re700)と400nmでのReレターデーション値(Re400)の差(Re700-Re400)が-25nm乃至10nmであることが好ましく、-25nm乃至5nmであることがさらに好ましい。また、700nmでのRthレターデーション値(Rth700)と400nmでのRthレターデーション値(Rth400)の差(Rth700-Rth400)が-50nm乃至20nmであることが好ましく、さらにはRth700-Rth400が-50nm乃至10nmであることが特に好ましい。

#### 【0100】

Re700-Re400及びRth700-Rth400は、作製したセルロースアセテートフィルムについて、エリプソメーター(M-150、日本分光(株)製)を用いて、波長700nmおよび波長400nmにおけるRthレターデーション値を測定し求めた。

#### 【0101】

[Reレターデーション値、Rthレターデーション値の湿度依存性]

Reレターデーション値、Rthレターデーション値は、環境湿度による変化が小さいことが望まれる。

25℃10%RH環境下で測定したReレターデーション値、Rthレターデーション値と25℃80%RH環境下で測定したReレターデーション値の差異(Re10%-Re80%(25℃))、Rthレターデーション値の差異(Rth10%-Rth80%(25℃))も小さいことが好ましく、それぞれ25nm以内、70nm以内であることが好ましい。また、さらにはRe10%-Re80%(25℃)が15nm以内、Rth10%-Rth80%(25℃)が50nm以内であることが好ましく、特に、Re10%-Re80%(25℃)が10nm以内、Rth10%-Rth80%(25℃)が40nm以内であることが好ましい。

#### 【0102】

[透湿度]

透湿度は、例えば試料70mm $\Phi$ を25℃90%RHで24時間調湿し、透湿試験装置

(KK-709007、東洋精機(株))にてJIS Z-0208に従って、単位面積あたりの水分量を算出( $\text{g}/\text{m}^2$ )し、

透湿度=調湿後重量-調湿前重量

で求めることができる。

25℃90%RHでの透湿度は $20\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 乃至 $250\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ であることが好ましく、さらには $20\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ 乃至 $230\text{ g}/\text{m}^2 \cdot 24\text{ hr}$ であることが特に好ましい。

### 【0103】

#### [寸度変化率]

寸法変化率は例えば、以下のように求めることができる。試料の縦方向、横方向より、30mm幅×120mm長さの試験片を各3枚採取する。試験片の両端に6mmφの穴をパンチで100mm間隔に開ける。これを23±3℃、相対湿度65±5%の室内で2時間以上調湿する。自動ピンゲージ(新東科学(株)製)を用いてパンチ間隔の原寸(L1)を最小目盛り/1000mmまで測定する。次に試験片を90℃±1℃の恒温器に吊して24時間熱処理し、23±3℃、相対湿度65±5%の室内で2時間以上調湿した後、自動ピンゲージで熱処理後のパンチ間隔の寸法(L2)を測定する。そして以下の式により寸度変化を算出する。

$$\text{寸度変化率} = (L2 - L1 / L1) \times 100$$

### 【0104】

#### [高湿寸度変化率]

高湿寸度変化率例えば、以下のように求めることができる。試料の縦方向、横方向より、30mm幅×120mm長さの試験片を各3枚採取する。試験片の両端に6mmφの穴をパンチで100mm間隔に開ける。これを23±3℃、相対湿度65±5%の室内で2時間以上調湿する。自動ピンゲージ(新東科学(株)製)を用いてパンチ間隔の原寸(L1)を最小目盛り/1000mmまで測定する。次に試験片を60℃±1℃、相対湿度90±5%の恒温恒湿器に吊して24時間熱処理し、23±3℃、相対湿度65±5%の室内で2時間以上調湿した後、自動ピンゲージで熱処理後のパンチ間隔の寸法(L3)を測定する。そして以下の式により寸度変化を算出する。

$$\text{寸度変化率} = (L3 - L1 / L1) \times 100$$

90℃Dry、60℃90%での寸度変化はともに小さいことが望まれ、それぞれ-0.2%以内であることが好ましく、さらには-0.15%以内であることが好ましい。

### 【0105】

#### [セルロースアセテートフィルムの表面処理]

セルロースアセテートフィルムの表面エネルギーを55乃至75mN/mとすることが好ましく、そのためには、表面処理を施すことが好ましい。表面処理の例として、ケン化処理、プラズマ処理、火炎処理、および紫外線照射処理が挙げられる。ケン化処理には、酸ケン化処理およびアルカリケン化処理が含まれる。プラズマ処理にはコロナ放電処理およびグロー放電処理が含まれる。フィルムの平面性を保つために、これらの表面処理においては、セルロースアセテートフィルムの温度をガラス転移温度(Tg)以下、具体的には150℃以下とすることが好ましい。これらの表面処理後のセルロースアセテートフィルムの表面エネルギーは55乃至75mN/mであることが好ましい。

グロー放電処理は、 $10^{-3} \sim 20\text{ Torr}$ の低圧ガス下でおこる低温プラズマでもよく、更にまた大気圧下でのプラズマ処理も好ましい。プラズマ励起性気体は、上記のような条件においてプラズマ励起される気体であり、アルゴン、ヘリウム、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素、二酸化炭素、テトラフルオロメタンの様なフロン類及びそれらの混合物などがあげられる。これらについては、詳細が発明協会公開技報(公技番号 2001-1745、2001年3月15日発行、発明協会)にて30頁～32頁に詳細に記載されている。なお、近年注目されている大気圧でのプラズマ処理は、例えば10～1000keV下で20～500kGyの照射エネルギーが用いられ、より好ましくは30～500keV下で20～300kGyの照射エネルギーが用いられる。これらの中でも特に

好ましくは、アルカリ鹼化処理でありセルロースアシレートフィルムの表面処理としては極めて有効である。

**【0106】**

アルカリ鹼化処理は、セルロースアシレートフィルムを鹼化液の槽に直接浸漬する方法または鹼化液をセルロースアシレートフィルム塗布する方法で実施することが好ましい。塗布方法としては、ディップコーティング法、カーテンコーティング法、エクストルージョンコーティング法、バーコーティング法およびE型塗布法を挙げることができる。アルカリ鹼化処理塗布液の溶媒は、鹼化液の透明支持体に対して塗布するために濡れ性が良く、また鹼化液溶媒によって透明支持体表面に凹凸を形成させずに、面状を良好なまま保つ溶媒を選択することが好ましい。具体的には、アルコール系溶媒が好ましく、イソプロピルアルコールが特に好ましい。また、界面活性剤の水溶液を溶媒として使用することもできる。アルカリ鹼化塗布液のアルカリは、上記溶媒に溶解するアルカリが好ましく、KOH、NaOHがさらに好ましい。鹼化塗布液のpHは10以上が好ましく、12以上がさらに好ましい。アルカリ鹼化時の反応条件は、室温で1秒以上5分以下が好ましく、5秒以上5分以下がさらに好ましく、20秒以上3分以下が特に好ましい。アルカリ鹼化反応後、鹼化液塗布面を水洗あるいは酸で洗浄したあと水洗することが好ましい。

**【0107】**

これらの方法で得られた固体の表面エネルギーは「ぬれの基礎と応用」（リアライズ社1989. 12. 10発行）に記載のように接触角法、湿潤熱法、および吸着法により求めることができる。本発明のセルロースアセテートフィルムの場合、接触角法を用いることが好ましい。具体的には、表面エネルギーが既知である2種類の溶液をセルロースアセテートフィルムに滴下し、液滴の表面とフィルム表面との交点において、液滴に引いた接線とフィルム表面のなす角で、液滴を含む方の角を接触角と定義し、計算によりフィルムの表面エネルギーを算出できる。

**【0108】**

セルロースアセテートフィルムに上記の表面処理を実施することにより、フィルムの表面エネルギーが55乃至75 mN/mであるセルロースアセテートフィルムを得ることができる。このセルロースアセテートフィルムを偏光板の透明保護膜とすることにより、偏光膜とセルロースアセテートフィルムの接着性を向上させることができる。また、本発明のセルロースアセテートフィルムをOCBモードの液晶表示装置に用いる場合、本発明の光学補償シートは、セルロースアセテートフィルム上に配向膜を形成し、その上に円盤状化合物もしくは棒状液晶化合物を含む光学異方性層を設けても良い。光学異方性層は、配向膜上に円盤状化合物（もしくは棒状液晶化合物）を配向させ、その配向状態を固定することにより形成する。このようにセルロースアセテートフィルム上に光学異方性層を設ける場合、従来ではセルロースアセテートフィルムと配向膜との接着性を確保するために、両者の間にゼラチン下塗り層を設ける必要があったが、本発明の、表面エネルギーが55乃至75 mN/mであるセルロースアセテートフィルムを用いることにより、ゼラチン下塗り層を不要とすることができる。

**【0109】**

以上説明した、少なくとも一種以上の、一般式(I)で示される化合物と、少なくとも一種以上の、少なくとも3つの置換基を有する環状化合物を含んで延伸され、上記レターデーション値 $R_e$ 、 $R_{th}$ 、および $R_e/R_{th}$ 比を満たし、膜厚が $20\mu\text{m}$ ~ $160\mu\text{m}$ のセルロースアシレートフィルムは、一枚だけで光学補償シートとして機能する。

**【0110】****[偏光板]**

偏光板は、偏光膜およびその両側に配置された二枚の透明保護膜からなる。一方の保護膜として、上記のセルロースアシレートフィルムからなる光学補償シートを用いることができる。他方の保護膜は、通常のセルロースアセテートフィルムを用いてもよい。

偏光膜には、ヨウ素系偏光膜、二色性染料を用いる染料系偏光膜やポリエン系偏光膜がある。ヨウ素系偏光膜および染料系偏光膜は、一般にポリビニルアルコール系フィルムを

用いて製造する。

セルロースアシレートフィルムからなる光学補償シートの遅相軸と偏光膜の透過軸とは、実質的に平行になるように配置する。

【0111】

[偏光度変化]

偏光板の性能は、下記数式(3)で定義される単板透過率及び下記数式(5)で定義される偏光度で評価される。

上述の単板透過率は、JIS Z 8701に基づいて、下記数式(3)で定義される。

数式(3)

【0112】

【数1】

$$T = K \int S(\lambda) y(\lambda) \tau(\lambda) d\lambda$$

【0113】

ここで、K、S(λ)、y(λ)、τ(λ)は以下の通りである。

【0114】

【数2】

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) y(\lambda) d\lambda}$$

【0115】

S(λ)：色の表示に用いる標準光の分光分布

y(λ)：XYZ系における等色関数

τ(λ)：分光透過率

数式(5)

【0116】

【数3】

$$\text{偏光度}(\%) = 100 \times \sqrt{\frac{\text{平行透過率} - \text{直交透過率}}{\text{平行透過率} + \text{直交透過率}}}$$

平行透過率、直交透過率は、上述の単板透過率同様、数式(3)で定義される。

【0117】

偏光板は、高湿条件での使用に耐えるため、高湿条件で放置しても偏光度の変化が少ないことが求められる。本発明では、60℃95%RH雰囲気下で500時間経時した前後での偏光度を測定し、下記式(6)にしたがって偏光度変化を調べた。各透過率は島津自記分光光度計UV3100にて測定した。

偏光度変化＝経時後サンプルの偏光度－経時前サンプルの偏光度 式(6)

本発明のセルロースアセレートフィルムを偏光板保護膜として使用した場合の60℃9

5 % R H 雰囲気下 5 0 0 時間経時後の偏光度変化は 3 % 以内であることが好ましく、2 % 以内であることがさらに好ましい。

#### 【0 1 1 8】

##### [反射防止層]

偏光板の、液晶セルと反対側に配置される透明保護膜には反射防止層を設けることが好ましい。特に本発明では透明保護膜上に少なくとも光散乱層と低屈折率層がこの順で積層した反射防止層又は透明保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層した反射防止層が好適に用いられる。以下にそれらの好ましい例を記載する。

#### 【0 1 1 9】

透明保護膜上に光散乱層と低屈折率層を設けた反射防止層の好ましい例について述べる。

。本発明の光散乱層には、マット粒子が分散しており、光散乱層のマット粒子以外の部分の素材の屈折率は 1. 5 0 ~ 2. 0 0 の範囲にあることが好ましく、低屈折率層の屈折率は 1. 3 5 ~ 1. 4 9 の範囲にあることが好ましい。本発明においては光散乱層は、防眩性とハードコート性を兼ね備えており、1 層でもよいし、複数層、例えば 2 層 ~ 4 層で構成されていてもよい。

#### 【0 1 2 0】

反射防止層は、その表面凹凸形状として、中心線平均粗さ  $R_a$  が  $0. 0 8 \sim 0. 4 0 \mu m$ 、1 0 点平均粗さ  $R_z$  が  $R_a$  の 1 0 倍以下、平均山谷距離  $S_m$  が  $1 \sim 1 0 0 \mu m$ 、凹凸最深部からの凸部高さの標準偏差が  $0. 5 \mu m$  以下、中心線を基準とした平均山谷距離  $S_m$  の標準偏差が  $2 0 \mu m$  以下、傾斜角  $0 \sim 5$  度の面が 1 0 % 以上となるように設計することで、十分な防眩性と目視での均一なマット感が達成され、好ましい。また、C 光源下での反射光の色味が  $a^*$  値  $-2 \sim 2$ 、 $b^*$  値  $-3 \sim 3$ 、 $3 8 0 nm \sim 7 8 0 nm$  の範囲内での反射率の最小値と最大値の比  $0. 5 \sim 0. 9 9$  であることで、反射光の色味がニュートラルとなり、好ましい。また C 光源下での透過光の  $b^*$  値が  $0 \sim 3$  とすることで、表示装置に適用した際の白表示の黄色味が低減され、好ましい。また、面光源上と本発明の反射防止フィルムの間に  $1 2 0 \mu m \times 4 0 \mu m$  の格子を挿入してフィルム上で輝度分布を測定した際の輝度分布の標準偏差が 2 0 以下であると、高精細パネルに本発明のフィルムを適用したときのギラツキが低減され、好ましい。

#### 【0 1 2 1】

本発明の反射防止層は、その光学特性として、鏡面反射率 2. 5 % 以下、透過率 9 0 % 以上、6 0 度光沢度 7 0 % 以下とすることで、外光の反射を抑制でき、視認性が向上するため好ましい。特に鏡面反射率は 1 % 以下がより好ましく、0. 5 % 以下であることが最も好ましい。ヘイズ 2 0 % ~ 5 0 %、内部ヘイズ / 全ヘイズ値  $0. 3 \sim 1$ 、光散乱層までのヘイズ値から低屈折率層を形成後のヘイズ値の低下が 1 5 % 以内、くし幅  $0. 5 mm$  における透過像鮮明度 2 0 % ~ 5 0 %、垂直透過光 / 垂直から 2 度傾斜方向の透過率比が  $1. 5 \sim 5. 0$  とすることで、高精細 LCD パネル上でのギラツキ防止、文字等のボケの低減が達成され、好ましい。

#### 【0 1 2 2】

##### [低屈折率層]

本発明の反射防止フィルムの低屈折率層の屈折率は、1. 2 0 ~ 1. 4 9 であり、好ましくは 1. 3 0 ~ 1. 4 4 の範囲にある。さらに、低屈折率層は下記数式 (III) を満たすことが低反射率化の点で好ましい。

数式 (III)

$$(m/4) \times 0. 7 < n_1 d_1 < (m/4) \times 1. 3$$

式中、 $m$  は正の奇数であり、 $n_1$  は低屈折率層の屈折率であり、そして、 $d_1$  は低屈折率層の膜厚 ( $nm$ ) である。また、 $\lambda$  は波長であり、 $5 0 0 \sim 5 5 0 nm$  の範囲の値である。

。

#### 【0 1 2 3】

本発明の低屈折率層を形成する素材について以下に説明する。

本発明の低屈折率層には、低屈折率バインダーとして、含フッ素ポリマーを含む。フッ素ポリマーとしては動摩擦係数 0.03~0.20、水に対する接触角 90~120°、純水の滑落角が 70° 以下の熱または電離放射線により架橋する含フッ素ポリマーが好ましい。本発明の反射防止フィルムを画像表示装置に装着した時、市販の接着テープとの剥離力が低いほどシールやメモを貼り付けた後に剥がれ易くなり好ましく、500gf 以下が好ましく、300gf 以下がより好ましく、100gf 以下が最も好ましい。また、微小硬度計で測定した表面硬度が高いほど、傷がつき難く、0.3GPa 以上が好ましく、0.5GPa 以上がより好ましい。

#### 【0124】

低屈折率層に用いられる含フッ素ポリマーとしてはパーフルオロアルキル基含有シラン化合物（例えば（ヘプタデカフルオロ-1, 1, 2, 2-テトラヒドロデシル）トリエトキシシラン）の加水分解、脱水縮合物の他、含フッ素モノマー単位と架橋反応性付与のための構成単位を構成成分とする含フッ素共重合体が挙げられる。

#### 【0125】

含フッ素モノマー単位的具体例としては、例えばフルオロオレフィン類（例えばフルオロエチレン、ビニリデンフルオライド、テトラフルオロエチレン、パーフルオロオクチルエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロ-2, 2-ジメチル-1, 3-ジオキソール等）、（メタ）アクリル酸の部分または完全フッ素化アルキルエステル誘導体類（例えばビスコート 6 FM（大阪有機化学製）や M-2020（ダイキン製）等）、完全または部分フッ素化ビニルエーテル類等が挙げられるが、好ましくはパーフルオロオレフィン類であり、屈折率、溶解性、透明性、入手性等の観点から特に好ましくはヘキサフルオロプロピレンである。

#### 【0126】

架橋反応性付与のための構成単位としてはグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジルビニルエーテルのように分子内にあらかじめ自己架橋性官能基を有するモノマーの重合によって得られる構成単位、カルボキシ基やヒドロキシ基、アミノ基、スルホ基等を有するモノマー（例えば（メタ）アクリル酸、メチロール（メタ）アクリレート、ヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、アリルアクリレート、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ヒドロキシブチルビニルエーテル、マレイン酸、クロトン酸等）の重合によって得られる構成単位、これらの構成単位に高分子反応によって（メタ）アクリルロイル基等の架橋反応性基を導入した構成単位（例えばヒドロキシ基に対してアクリル酸クロリドを作用させる等の手法で導入できる）が挙げられる。

#### 【0127】

また上記含フッ素モノマー単位、架橋反応性付与のための構成単位以外に溶剤への溶解性、皮膜の透明性等の観点から適宜フッ素原子を含有しないモノマーを共重合することもできる。併用可能なモノマー単位には特に限定はなく、例えばオレフィン類（エチレン、プロピレン、イソプレン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等）、アクリル酸エステル類（アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸2-エチルヘキシル）、メタクリル酸エステル類（メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、エチレングリコールジメタクリレート等）、スチレン誘導体（スチレン、ジビニルベンゼン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレン等）、ビニルエーテル類（メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、シクロヘキシルビニルエーテル等）、ビニルエステル類（酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、桂皮酸ビニル等）、アクリルアミド類（N-tert-ブチルアクリルアミド、N-シクロヘキシルアクリルアミド等）、メタクリルアミド類、アクリロニトリル誘導体等を挙げることができる。

#### 【0128】

上記のポリマーに対しては特開平10-25388号および特開平10-147739号各公報に記載のごとく適宜硬化剤を併用しても良い。

#### 【0129】

[光散乱層]

光散乱層は、表面散乱および／または内部散乱による光拡散性と、フィルムの耐擦傷性を向上するためのハードコート性をフィルムに寄与する目的で形成される。従って、ハードコート性を付与するためのバインダー、光拡散性を付与するためのマツト粒子、および必要に応じて高屈折率化、架橋収縮防止、高強度化のための無機フィラーを含んで形成される。

#### 【0130】

光散乱層の膜厚は、ハードコート性を付与する目的で、 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ が好ましく、 $1.2 \sim 6 \mu\text{m}$ がより好ましい。薄すぎるとハード性が不足し、厚すぎるとカールや脆性が悪化して加工適性が不足となる。

#### 【0131】

散乱層のバインダーとしては、飽和炭化水素鎖またはポリエーテル鎖を主鎖として有するポリマーであることが好ましく、飽和炭化水素鎖を主鎖として有するポリマーであることがさらに好ましい。また、バインダーポリマーは架橋構造を有することが好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有するバインダーポリマーとしては、エチレン性不飽和モノマーの重合体が好ましい。飽和炭化水素鎖を主鎖として有し、かつ架橋構造を有するバインダーポリマーとしては、二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの（共）重合体が好ましい。バインダーポリマーを高屈折率にするには、このモノマーの構造中に芳香族環や、フッ素以外のハロゲン原子、硫黄原子、リン原子、及び窒素原子から選ばれた少なくとも1種の原子を含むものを選択することもできる。

#### 【0132】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーとしては、多価アルコールと（メタ）アクリル酸とのエステル（例、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 4-シクロヘキサジアカリレート、ペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート）、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタントリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールテトラ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールヘキサ（メタ）アクリレート、1, 2, 3-シクロヘキサントラメタクリレート、ポリウレタンポリアクリレート、ポリエステルポリアクリレート）、上記のエチレンオキサイド変性体、ビニルベンゼンおよびその誘導体（例、1, 4-ジビニルベンゼン、4-ビニル安息香酸-2-アクリロイルエチルエステル、1, 4-ジビニルシクロヘキサノン）、ビニルスルホン（例、ジビニルスルホン）、アクリルアミド（例、メチレンビスアクリルアミド）およびメタクリルアミドが挙げられる。上記モノマーは2種以上併用してもよい。

#### 【0133】

高屈折率モノマーの具体例としては、ビス（4-メタクリロイルチオフェニル）スルフィド、ビニルナフタレン、ビニルフェニルスルフィド、4-メタクリロキシフェニル-4'-メトキシフェニルチオエーテル等が挙げられる。これらのモノマーも2種以上併用してもよい。

#### 【0134】

これらのエチレン性不飽和基を有するモノマーの重合は、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、エチレン性不飽和基を有するモノマー、光ラジカル開始剤あるいは熱ラジカル開始剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。これらの光ラジカル開始剤等は公知のものを使用することができる。

#### 【0135】

ポリエーテルを主鎖として有するポリマーは、多官能エポキシ化合物の開環重合体が好ましい。多官能エポキシ化合物の開環重合は、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤の存在下、電離放射線の照射または加熱により行うことができる。

従って、多官能エポキシ化合物、光酸発生剤あるいは熱酸発生剤、マツト粒子および無機フィラーを含有する塗液を調製し、該塗液を透明支持体上に塗布後電離放射線または熱による重合反応により硬化して反射防止膜を形成することができる。

#### 【0136】

二個以上のエチレン性不飽和基を有するモノマーの代わりにまたはそれに加えて、架橋性官能基を有するモノマーを用いてポリマー中に架橋性官能基を導入し、この架橋性官能基の反応により、架橋構造をバインダーポリマーに導入してもよい。

架橋性官能基の例には、イソシアナート基、エポキシ基、アジリジン基、オキサゾリン基、アルデヒド基、カルボニル基、ヒドラジン基、カルボキシル基、メチロール基および活性メチレン基が含まれる。ビニルスルホン酸、酸無水物、シアノアクリレート誘導体、メラミン、エーテル化メチロール、エステルおよびウレタン、テトラメトキシシランのような金属アルコキシドも、架橋構造を導入するためのモノマーとして利用できる。ブロックイソシアナート基のように、分解反応の結果として架橋性を示す官能基を用いてもよい。すなわち、本発明において架橋性官能基は、すぐには反応を示すものではなくとも、分解した結果反応性を示すものであってもよい。

これら架橋性官能基を有するバインダーポリマーは塗布後、加熱することによって架橋構造を形成することができる。

#### 【0137】

光散乱層には、防眩性付与の目的で、フィラー粒子より大きく、平均粒径が $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 、好ましくは $1.5 \sim 7.0 \mu\text{m}$ のマツト粒子、例えば無機化合物の粒子または樹脂粒子が含有される。

上記マツト粒子の具体例としては、例えばシリカ粒子、 $\text{TiO}_2$ 粒子等の無機化合物の粒子；アクリル粒子、架橋アクリル粒子、ポリスチレン粒子、架橋スチレン粒子、メラミン樹脂粒子、ベンゾグアナミン樹脂粒子等の樹脂粒子が好ましく挙げられる。なかでも架橋スチレン粒子、架橋アクリル粒子、架橋アクリルスチレン粒子、シリカ粒子が好ましい。

。

マツト粒子の形状は、球状あるいは不定形のいずれも使用できる。

#### 【0138】

また、粒子径の異なる2種以上のマツト粒子を併用して用いてもよい。より大きな粒子径のマツト粒子で防眩性を付与し、より小さな粒子径のマツト粒子で別の光学特性を付与することが可能である。

#### 【0139】

さらに、上記マツト粒子の粒子径分布としては単分散であることが最も好ましく、各粒子の粒子径は、それぞれ同一に近ければ近いほど良い。例えば平均粒子径よりも20%以上粒子径が大きな粒子を粗大粒子と規定した場合には、この粗大粒子の割合は全粒子数の1%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下であり、さらに好ましくは0.01%以下である。このような粒子径分布を持つマツト粒子は通常の合成反応後に、分級によって得られ、分級の回数を上げることやその程度を強くすることにより、より好ましい分布のマツト剤を得ることができる。

#### 【0140】

上記マツト粒子は、形成された光散乱層のマツト粒子量が好ましくは $10 \sim 1000 \text{ mg/m}^2$ 、より好ましくは $100 \sim 700 \text{ mg/m}^2$ となるように光散乱層に含有される。

マツト粒子の粒度分布はコールターカウンター法により測定し、測定された分布を粒子数分布に換算する。

#### 【0141】

光散乱層には、層の屈折率を高めるために、上記のマツト粒子に加えて、チタン、ジルコニウム、アルミニウム、インジウム、亜鉛、錫、アンチモンのうちより選ばれる少なくとも1種の金属の酸化物からなり、平均粒径が $0.2 \mu\text{m}$ 以下、好ましくは $0.1 \mu\text{m}$ 以下、より好ましくは $0.06 \mu\text{m}$ 以下である無機フィラーが含有されることが好ましい。

また逆に、マツト粒子との屈折率差を大きくするために、高屈折率マツト粒子を用いた



光散乱層では層の屈折率を低目に保つためにケイ素の酸化物を用いることも好ましい。好ましい粒径は前述の無機フィラーと同じである。

光散乱層に用いられる無機フィラーの具体例としては、 $TiO_2$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al_2O_3$ 、 $In_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $SnO_2$ 、 $Sb_2O_3$ 、 $ITO$ と $SiO_2$ 等が挙げられる。 $TiO_2$ および $ZrO_2$ が高屈折率化の点で特に好ましい。該無機フィラーは表面をシランカップリング処理又はチタンカップリング処理されることも好ましく、フィラー表面にバインダー種と反応できる官能基を有する表面処理剤が好ましく用いられる。

これらの無機フィラーの添加量は、光散乱層の全質量の10～90%であることが好ましく、より好ましくは20～80%であり、特に好ましくは30～75%である。

なお、このようなフィラーは、粒径が光の波長よりも十分小さいために散乱が生じず、バインダーポリマーに該フィラーが分散した分散体は光学的に均一な物質として振舞う。

#### 【0142】

光散乱層のバインダーおよび無機フィラーの混合物のバルクの屈折率は、1.48～2.00であることが好ましく、より好ましくは1.50～1.80である。屈折率を上記範囲とするには、バインダー及び無機フィラーの種類及び量割合を適宜選択すればよい。どのように選択するかは、予め実験的に容易に知ることができる。

#### 【0143】

光散乱層は、特に塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状均一性を確保するために、フッ素系、シリコン系の何れかの界面活性剤、あるいはその両者を防眩層形成用の塗布組成物中に含有する。特にフッ素系の界面活性剤は、より少ない添加量において、本発明の反射防止フィルムの塗布ムラ、乾燥ムラ、点欠陥等の面状故障を改良する効果が現れるため、好ましく用いられる。面状均一性を高めつつ、高速塗布適性を持たせることにより生産性を高めることが目的である。

#### 【0144】

次に透明保護膜上に中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層がこの順で積層した反射防止層について述べる。

基体上に少なくとも中屈折率層、高屈折率層、低屈折率層（最外層）の順序の層構成から成る反射防止膜は、以下の関係を満足する屈折率を有する様に設計される。

高屈折率層の屈折率>中屈折率層の屈折率>透明支持体の屈折率>低屈折率層の屈折率  
又、透明支持体と中屈折率層の間に、ハードコート層を設けてもよい。更には、中屈折率ハードコート層、高屈折率層及び低屈折率層からなってもよい。

例えば、特開平8-122504号公報、同8-110401号公報、同10-300902号公報、特開2002-243906号公報、特開2000-111706号公報等が挙げられる。又、各層に他の機能を付与させてもよく、例えば、防汚性の低屈折率層、帯電防止性の高屈折率層としたもの（例、特開平10-206603号公報、特開2002-243906号公報等）等が挙げられる。

反射防止膜のヘイズは、5%以下であることが好ましく、3%以下がさらに好ましい。又膜の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験でH以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。

#### 【0145】

##### [高屈折率層および中屈折率層]

反射防止膜の高い屈折率を有する層は、平均粒径100nm以下の高屈折率の無機化合物超微粒子及びマトリックスバインダーを少なくとも含有する硬化性膜から成る。

高屈折率の無機化合物微粒子としては、屈折率1.65以上の無機化合物が挙げられ、好ましくは屈折率1.9以上のものが挙げられる。例えば、 $Ti$ 、 $Zn$ 、 $Sb$ 、 $Sn$ 、 $Zr$ 、 $Ce$ 、 $Ta$ 、 $La$ 、 $In$ 等の酸化物、これらの金属原子を含む複合酸化物等が挙げられる。

このような超微粒子とするには、粒子表面が表面処理剤で処理されること（例えば、シランカップリング剤等：特開平11-295503号公報、同11-153703号公報、特開2000-9908、アニオン性化合物或は有機金属カップリング剤：特開2001

ー 310432 号公報等)、高屈折率粒子をコアとしたコアシェル構造とすること(：特開 2001-166104 等)、特定の分散剤併用(例、特開平 11-153703 号公報、特許番号 US 6210858 B1、特開 2002-277606 9 号公報等)等挙げられる。

マトリックスを形成する材料としては、従来公知の熱可塑性樹脂、硬化性樹脂皮膜等が挙げられる。

更に、ラジカル重合性及び/又はカチオン重合性の重合性基を少なくとも 2 個以上含有の多官能性化合物含有組成物、加水分解性基を含有の有機金属化合物及びその部分縮合体組成物から選ばれる少なくとも 1 種の組成物が好ましい。例えば、特開 2000-47004 号公報、同 2001-315242 号公報、同 2001-31871 号公報、同 2001-296401 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

又、金属アルコキドの加水分解縮合物から得られるコロイド状金属酸化物と金属アルコキド組成物から得られる硬化性膜も好ましい。例えば、特開 2001-293818 号公報等に記載されている。

高屈折率層の屈折率は、一般に 1.70~2.20 である。高屈折率層の厚さは、5 nm~10  $\mu$ m であることが好ましく、10 nm~1  $\mu$ m であることがさらに好ましい。

中屈折率層の屈折率は、低屈折率層の屈折率と高屈折率層の屈折率との間の値となるように調整する。中屈折率層の屈折率は、1.50~1.70 であることが好ましい。また、厚さは 5 nm~10  $\mu$ m であることが好ましく、10 nm~1  $\mu$ m であることがさらに好ましい。

#### 【0146】

##### [低屈折率層]

低屈折率層は、高屈折率層の上に順次積層して成る。低屈折率層の屈折率は 1.20~1.55 である。好ましくは 1.30~1.50 である。

耐擦傷性、防汚性を有する最外層として構築することが好ましい。耐擦傷性を大きく向上させる手段として表面への滑り性付与が有効で、従来公知のシリコンの導入、フッ素の導入等から成る薄膜層の手段を適用できる。

含フッ素化合物の屈折率は 1.35~1.50 であることが好ましい。より好ましくは 1.36~1.47 である。また、含フッ素化合物はフッ素原子を 35~80 質量%の範囲で含む架橋性若しくは重合性の官能基を含む化合物が好ましい。

例えば、特開平 9-222503 号公報明細書段落番号 [0018]~[0026]、同 11-38202 号公報明細書段落番号 [0019]~[0030]、特開 2001-40284 号公報明細書段落番号 [0027]~[0028]、特開 2000-284102 号公報等に記載の化合物が挙げられる。

シリコン化合物としてはポリシロキサン構造を有する化合物であり、高分子鎖中に硬化性官能基あるいは重合性官能基を含有して、膜中で橋かけ構造を有するものが好ましい。例えば、反応性シリコン(例、サイラプレーン(チッソ(株)製等)、両末端にシラノール基含有のポリシロキサン(特開平 11-258403 号公報等)等が挙げられる。

架橋又は重合性基を有する含フッ素及び/又はシロキサンのポリマーの架橋又は重合反応は、重合開始剤、増感剤等を含有する最外層を形成するための塗布組成物を塗布と同時にまたは塗布後に光照射や加熱することにより実施することが好ましい。

又、シランカップリング剤等の有機金属化合物と特定のフッ素含有炭化水素基含有のシランカップリング剤とを触媒共存下に縮合反応で硬化するゾルゲル硬化膜も好ましい。

例えば、ポリフルオロアルキル基含有シラン化合物またはその部分加水分解縮合物(特開昭 58-142958 号公報、同 58-147483 号公報、同 58-147484 号公報、特開平 9-157582 号公報、同 11-106704 号公報記載等記載の化合物)、フッ素含有長鎖基であるポリ「パーフルオロアルキルエーテル」基を含有するシリル化合物(特開 2000-117902 号公報、同 2001-48590 号公報、同 2002-53804 号公報記載の化合物等)等が挙げられる。

低屈折率層は、上記以外の添加剤として充填剤（例えば、二酸化珪素（シリカ）、含フッ素粒子（フッ化マグネシウム、フッ化カルシウム、フッ化バリウム）等の一次粒子平均径が1～150 nmの低屈折率無機化合物、特開平11-3820公報の段落番号[0020]～[0038]に記載の有機微粒子等）、シランカップリング剤、滑り剤、界面活性剤等を含有することができる。

低屈折率層が最外層の下層に位置する場合、低屈折率層は気相法（真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法、プラズマCVD法等）により形成されても良い。安価に製造できる点で、塗布法が好ましい。

低屈折率層の膜厚は、30～200 nmであることが好ましく、50～150 nmであることがさらに好ましく、60～120 nmであることが最も好ましい。

#### 【0147】

[反射防止層の他の層]

さらに、ハードコート層、前方散乱層、プライマー層、帯電防止層、下塗り層や保護層等を設けてもよい。

#### 【0148】

[ハードコート層]

ハードコート層は、反射防止層を設けた透明保護膜に物理強度を付与するために、透明支持体の表面に設ける。特に、透明支持体と前記高屈折率層の間に設けることが好ましい。

ハードコート層は、光及び／又は熱の硬化性化合物の架橋反応、又は、重合反応により形成されることが好ましい。

硬化性官能基としては、光重合性官能基が好ましく、又加水分解性官能基含有の有機金属化合物は有機アルコキシシリル化合物が好ましい。

これらの化合物の具体例としては、高屈折率層で例示したと同様のものが挙げられる。

ハードコート層の具体的な構成組成物としては、例えば、特開2002-144913号公報、同2000-9908号公報、WO00/46617号公報等記載のものが挙げられる。

高屈折率層はハードコート層を兼ねることができる。このような場合、高屈折率層で記載した手法を用いて微粒子を微細に分散してハードコート層に含有させて形成することが好ましい。

ハードコート層は、平均粒径0.2～10  $\mu\text{m}$ の粒子を含有させて防眩機能（アンチグレア機能）を付与した防眩層（後述）を兼ねることもできる。

ハードコート層の膜厚は用途により適切に設計することができる。ハードコート層の膜厚は、0.2～10  $\mu\text{m}$ であることが好ましく、より好ましくは0.5～7  $\mu\text{m}$ である。ハードコート層の強度は、JIS K5400に従う鉛筆硬度試験で、H以上であることが好ましく、2H以上であることがさらに好ましく、3H以上であることが最も好ましい。又、JIS K5400に従うテーパー試験で、試験前後の試験片の摩耗量が少ないほど好ましい。

#### 【0149】

[帯電防止層]

帯電防止層を設ける場合には体積抵抗率が $10^{-8}$  ( $\Omega\text{cm}^{-3}$ )以下の導電性を付与することが好ましい。吸湿性物質や水溶性無機塩、ある種の界面活性剤、カチオンポリマー、アニオンポリマー、コロイダルシリカ等の使用により $10^{-8}$  ( $\Omega\text{cm}^{-3}$ )の体積抵抗率の付与は可能であるが、温湿度依存性が大きく、低湿では十分な導電性を確保できない問題がある。そのため、導電性層素材としては金属酸化物が好ましい。金属酸化物には着色しているものがあるが、これらの金属酸化物を導電性層素材として用いるとフィルム全体が着色してしまい好ましくない。着色のない金属酸化物を形成する金属としてZn、Ti、Al、In、Si、Mg、Ba、Mo、W、又はVをあげることができ、これらを主成分とした金属酸化物を用いることが好ましい。具体的な例としては、ZnO、TiO<sub>2</sub>、SnO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、MgO、BaO、MoO<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等、あるいはこれらの複合酸化物がよく、特にZnO

、 $\text{TiO}_2$ 、及び $\text{SnO}_2$ が好ましい。異種原子を含む例としては、例えば $\text{ZnO}$ に対しては $\text{Al}$ 、 $\text{In}$ 等の添加物、 $\text{SnO}_2$ に対しては $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$ 、ハロゲン元素等の添加、また $\text{TiO}_2$ に対しては $\text{Nb}$ 、 $\text{TA}$ 等の添加が効果的である。更にまた、特公昭59-6235号に記載の如く、他の結晶性金属粒子あるいは繊維状物（例えば酸化チタン）に上記の金属酸化物を付着させた素材を使用しても良い。尚、体積抵抗値と表面抵抗値は別の物性値であり単純に比較することはできないが、体積抵抗値で $10^{-8} (\Omega \text{cm}^{-3})$ 以下の導電性を確保するためには、該導電層が概ね $10^{-10} (\Omega/\text{cm}^3)$ 以下の表面抵抗値を有していればよく更に好ましくは $10^{-8} (\Omega/\text{cm}^3)$ である。導電層の表面抵抗値は帯電防止層を最表層としたときの値として測定されることが必要であり、本特許に記載の積層フィルムを形成する途中の段階で測定することができる。

#### 【0150】

##### [液晶表示装置]

本発明のセルロースアシレートフィルムを用いた偏光板は、液晶表示装置に有利に用いられる。本発明の偏光板は、様々な表示モードの液晶セルに用いることができる。TN (Twisted Nematic)、IPS (In-Plane Switching)、FLC (Ferroelectric Liquid Crystal)、AFLC (Anti-ferroelectric Liquid Crystal)、OCB (Optically Compensatory Bend)、STN (Supper Twisted Nematic)、VA (Vertically Aligned) およびHAN (Hybrid Aligned Nematic) のような様々な表示モードが提案されている。このうち、OCBモードまたはVAモードに好ましく用いることができる。

#### 【0151】

OCBモードの液晶セルは、棒状液晶性分子を液晶セルの上部と下部とで実質的に逆の方向に（対称的に）配向させるベンド配向モードの液晶セルを用いた液晶表示装置である。OCBモードの液晶セルは、米国特許第4583825号、同5410422号の各明細書に開示されている。棒状液晶分子が液晶セルの上部と下部とで対称的に配向しているため、ベンド配向モードの液晶セルは、自己光学補償機能を有する。そのため、この液晶モードは、OCB (Optically Compensatory Bend) 液晶モードとも呼ばれる。ベンド配向モードの液晶表示装置は、応答速度が速いとの利点がある。

#### 【0152】

VAモードの液晶セルでは、電圧無印加時に棒状液晶性分子が実質的に垂直に配向している。

VAモードの液晶セルには、(1) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直に配向させ、電圧印加時に実質的に水平に配向させる狭義のVAモードの液晶セル（特開平2-176625号公報記載）に加えて、(2) 視野角拡大のため、VAモードをマルチドメイン化した(MVAモードの)液晶セル (SID97、Digest of tech. Papers (予稿集) 28 (1997) 845記載)、(3) 棒状液晶性分子を電圧無印加時に実質的に垂直配向させ、電圧印加時にねじれマルチドメイン配向させるモード (n-ASMモード) の液晶セル（日本液晶討論会の予稿集58~59 (1998) 記載）および(4) SURVAIVALモードの液晶セル (LCDインターナショナル98で発表) が含まれる。

OCBモードおよびVAモードの液晶表示装置は、液晶セルおよびその両側に二枚の本発明の偏光板を配置してもよいし、VAモードの場合、本発明の偏光板をセルのバックライト側に配置してもよい。そちらの場合も、本発明のセルロースアシレートフィルムが液晶セル側になるよう配置することが好ましい。液晶セルは、二枚の電極基板の間に液晶を担持している。

#### 【実施例】

#### 【0153】

以下、本発明を実施例に基づき具体的に説明するが、本発明は実施例に限定されない。

## 【0154】

## 実施例 1

## [セルロースアセレートフィルム A 1 の作成]

下記のセルロースアセレート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセレート溶液を調製した。

## 【0155】

(セルロースアセレート溶液組成)

酢化度 60.9 のセルロースアセレート	100 質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	7.8 質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	3.9 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	318 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	47 質量部
シリカ (粒径 0.2 $\mu\text{m}$ )	0.1 質量部

## 【0156】

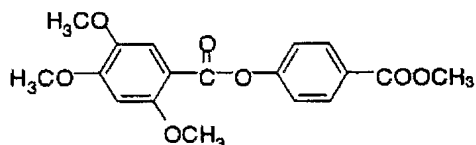
別のミキシングタンクに、下記のレターデーション制御剤 A を 10 質量部、レターデーション制御剤 B を 10 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 01 を調製した。

セルロースアセレート溶液 474 質量部にレターデーション制御 (上昇) 剤溶液 01 を 36.2 質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤 A、B の添加量は、セルロースアセレート 100 質量部に対して、それぞれ、3 質量部であった。

## 【0157】

レターデーション制御剤 A

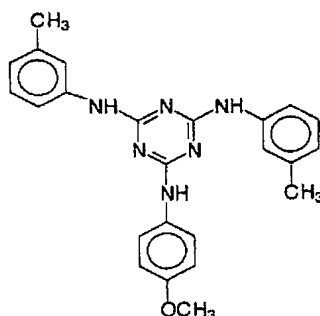
## 【化 16】



## 【0158】

レターデーション制御剤 B

## 【化 17】



## 【0159】

得られたドープを、バンド流延機を用いて流延した。延伸開始時の残留溶剂量が 32 質量%のフィルムを、130℃の条件で、テンターを用いて 26%の延伸倍率で横延伸して、セルロースアセレートフィルム (厚さ: 92  $\mu\text{m}$ ) を作成した。作製したセルロースアセレートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 590 nm における R<sub>e</sub> レターデーション値および R<sub>th</sub> レターデーション値を測定した。結果を表 1 に示す。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度

変化率を測定した結果も同様に表1に示す。

#### 【0160】

##### 実施例 2

[セルロースアシレートフィルム A 2 の作成]

延伸倍率を 30% にすること以外は実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム (厚さ:  $90\text{ }\mu\text{m}$ ) を作成した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長  $590\text{ nm}$  における Re レターデーション値および Rth レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、 $25^{\circ}\text{C}$  での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0161】

##### 実施例 3

[セルロースアシレートフィルム A 3 の作成]

延伸後の膜厚を  $80\text{ }\mu\text{m}$  にすること以外は実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム (厚さ:  $80\text{ }\mu\text{m}$ ) を作成した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長  $590\text{ nm}$  における Re レターデーション値および Rth レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、 $25^{\circ}\text{C}$  での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0162】

##### 実施例 4

[セルロースアシレートフィルム A 4 の作成]

セルロースアセテート溶液 474 質量部に レターデーション制御 (上昇) 剤溶液 01 を 31.3 質量部を混合したこと以外は実施例 1 と同様にして、セルロースアセテートフィルム (厚さ:  $92\text{ }\mu\text{m}$ ) を作製した。ドープ中の レターデーション調整剤 A、B の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して、それぞれ、2.6 質量部であった。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長  $590\text{ nm}$  における Re レターデーション値および Rth レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、 $25^{\circ}\text{C}$  での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0163】

##### 実施例 5

[セルロースアシレートフィルム A 5 の作成]

ミキシングタンクに、前述の レターデーション制御剤 A を 2.9 質量部、レターデーション制御剤 B を 17.1 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 02 を調製した。

実施例 1 のセルロースアセテート溶液 474 質量部に レターデーション制御 (上昇) 剤溶液 02 を 42.2 質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤 A の添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 1 質量部、レターデーション調整剤 B の添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 6 質量部であった。

。バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 18% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 25% としたこと以外は実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム (厚さ:  $92\text{ }\mu\text{m}$ ) を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長  $590\text{ nm}$  における Re レターデーション値および Rth レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、 $25^{\circ}\text{C}$  での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0164】

##### 実施例 6

[セルロースアシレートフィルム A 6 の作成]

ミキシングタンクに、前述の レターデーション制御剤 A を 8 質量部、レターデーション

制御剤Bを12質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液03を調製した。

実施例1のセルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液03を30.1質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して2質量部、レターデーション調整剤Bの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して3質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量34%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は26%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：93 $\mu$ m）を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0165】

##### 実施例7

[セルロースアシレートフィルムA7の作成]

ミキシングタンクに、前述のレターデーション制御剤Aを14.3質量部、レターデーション制御剤Bを5.7質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液04を調製した。

実施例1のセルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液04を42.2質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して5質量部、レターデーション調整剤Bの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して2質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量30%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は26%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：91 $\mu$ m）を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0166】

##### 実施例8

[セルロースアシレートフィルムA8の作成]

ミキシングタンクに、前述のレターデーション制御剤Aを5質量部、下記のレターデーション制御剤Cを5質量部、前述のレターデーション制御剤Bを10質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液05を調製した。

実施例1のセルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液05を36.2質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して1.5質量部、レターデーション制御剤Cの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して1.5質量部、レターデーション調整剤Bの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して3質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量32%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は26%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：90 $\mu$ m）を作成した。

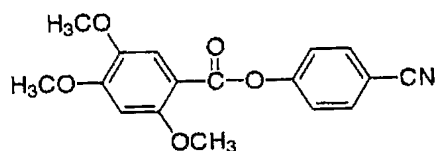
作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。結果を表1に示す。

ション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

【0167】

レターデーション制御剤C

【化18】



【0168】

実施例9

[セルロースアシレートフィルムA9の作成]

ミキシングタンクに、前述のレターデーション制御剤Aを10質量部、レターデーション制御剤Bを5質量部、下記式のレターデーション制御剤Dを5質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液06を調製した。

実施例1のセルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液06を36.2質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して3質量部、レターデーション制御剤Bの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して1.5質量部、レターデーション調整剤Dの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して1.5質量部であった。

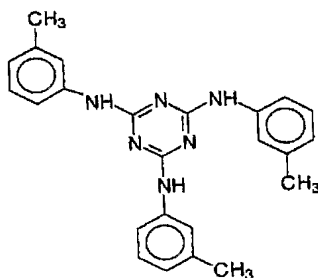
バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量33%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は26%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：93μm）を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるR<sub>e</sub>レターデーション値およびR<sub>th</sub>レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

【0169】

レターデーション制御剤D

【化19】



【0170】

実施例10

[セルロースアシレートフィルムA10の作成]

ミキシングタンクに、前述のレターデーション制御剤Cを10質量部、レターデーション制御剤Bを10質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を



投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 07 を調製した。

実施例 1 のセルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液 07 を 36.2 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション制御剤 C の添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 3 質量部、レターデーション制御剤 B の添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 3 質量部であった。

。

#### 【0171】

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 31% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 26% とし、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：92  $\mu\text{m}$ ）を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21 ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長 590 nm における R<sub>e</sub> レターデーション値および R<sub>th</sub> レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0172】

##### 実施例 11

[セルロースアシレートフィルム A11 の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

#### 【0173】

（セルロースアシレート溶液組成）

アセチル基の置換度 1.90、プロピオニル基の置換度 0.80 のセルロースアセテート	
プロピオネート	100 質量部
トリフェニルホスフェート	8.5 質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	2.0 質量部
メチレンクロライド	290 質量部
エタノール	60 質量部

#### 【0174】

別のミキシングタンクに、セルロースアセテートプロピオネート 5 質量部、チヌビン 326（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）6 質量部、チヌビン 109（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）4 質量部、チヌビン 171（チバ・スペシャルティ・ケミカルズ（株）製）5 質量部、前述のレターデーション制御剤 A を 8.3 質量部、レターデーション制御剤 B を 8.3 質量部、を塩化メチレン 94 質量部とエタノール 8 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤溶液 1 を調製した。

セルロースアセテート溶液 474 質量部に添加剤溶液 1 を 73 質量部混合し、十分に攪拌してドープを調製した。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 32% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 26% とし、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：80  $\mu\text{m}$ ）を作成した。

#### 【0175】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21 ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長 590 nm における R<sub>e</sub> レターデーション値および R<sub>th</sub> レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0176】

##### 実施例 12

[セルロースアシレートフィルム A12 の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

#### 【0177】

(セルロースアシレート溶液組成)

アセチル基の置換度 0.18、プロピオニル基の置換度 2.47 のセルロースアセテート	
トプロピオネート	100 質量部
トリフェニルホスフェート	8.0 質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	4.0 質量部
メチレンクロライド	403 質量部
エタノール	60.3 質量部

#### 【0178】

別のミキシングタンクに、前述のレターデーション制御剤Aを12.0質量部、レターデーション制御剤Bを8.0質量部、を塩化メチレン87質量部とエタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤溶液2を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部に添加剤溶液2を9.9質量部混合し、充分に攪拌してドープを調製した。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量32%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は23%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム(厚さ:80 $\mu$ m)を作成した。

#### 【0179】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0180】

##### 実施例13

[セルロースアシレートフィルムA13の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

#### 【0181】

(セルロースアシレート溶液組成)

アセチル基の置換度 1.40、ブチリル基の置換度 1.30 のセルロースアセテートブチレート	
トリフェニルホスフェート	100 質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	8.5 質量部
メチレンクロライド	2.0 質量部
エタノール	290 質量部
	60 質量部

#### 【0182】

別のミキシングタンクに、セルロースアセテートブチレート5質量部、チヌビン326(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)6質量部、チヌビン109(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)4質量部、チヌビン171(チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)5質量部、前述のレターデーション制御剤Aを10.0質量部、レターデーション制御剤Bを6.6質量部、を塩化メチレン94質量部とエタノール8質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤溶液3を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部に添加剤溶液3を43.5質量部混合し、充分に攪拌してドープを調製した。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量28%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は18%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム(厚さ:80 $\mu$ m)を作成した。

#### 【0183】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、

寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0184】

##### 実施例14

[セルロースアシレートフィルムA14の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

#### 【0185】

(セルロースアシレート溶液組成)

アセチル基の置換度0.30、ブチリル基の置換度2.50のセルロースアセテートブチレート	100質量部
トリフェニルホスフェート	8.0質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	4.0質量部
メチレンクロライド	403質量部
エタノール	60.3質量部

#### 【0186】

別のミキシングタンクに、前述のレターデーション制御剤Aを12.9質量部、レターデーション制御剤Bを7.1質量部、を塩化メチレン87質量部とエタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤溶液4を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部に添加剤溶液4を22.3質量部混合し、充分に攪拌してドープを調製した。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量34%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は30%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム(厚さ:70 $\mu$ m)を作成した。

#### 【0187】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0188】

##### 実施例15

[セルロースアシレートフィルムA15の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

#### 【0189】

(セルロースアセテート溶液組成)

アセチル基の置換度2.78、アセチル基の6位置換度/全置換度0.33のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	8.0質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	4.0質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	403質量部
メタノール(第2溶媒)	60.2質量部
シリカ(粒径0.2 $\mu$ m)	0.1質量部

ここで、アセチル基の置換度とは  $(DS2 + DS3 + DS6)$  のこと、アセチル基の6位置換度/全置換度とは  $(DS6 / (DS2 + DS3 + DS6))$  のことであり、DS2、DS3、DS6はそれぞれ、セルロースを構成するグルコース単位の2位、3位、6位の水酸基のアシル基による置換度である。

#### 【0190】

別のミキシングタンクに、レターデーション制御剤Aを13.1質量部、レターデーション制御剤Bを6.9質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液08を調製した。

セルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液 01 を 17.3 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤 A の添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 2.3 質量部、レターデーション調整剤 B の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して 1.2 質量部であった。

。バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 32% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 28% とし、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：70  $\mu\text{m}$ ）を作成した。

#### 【0191】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長 590 nm における  $R_e$  レターデーション値および  $R_{th}$  レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0192】

##### 実施例 16

[セルロースアシレートフィルム A16 の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

#### 【0193】

（セルロースアセテート溶液組成）

アセチル基の置換度 2.75、アセチル基の 6 位置換度/全置換度 0.35 のセルロースアセテート	100 質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	8.0 質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	4.0 質量部
メチレンクロライド（第 1 溶媒）	403 質量部
メタノール（第 2 溶媒）	60.2 質量部
シリカ（粒径 0.2 $\mu\text{m}$ ）	0.1 質量部

#### 【0194】

別のミキシングタンクに、レターデーション制御剤 A を 12.0 質量部、レターデーション制御剤 B を 8.0 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 09 を調製した。セルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液 01 を 9.9 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤 A の添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 1.2 質量部、レターデーション調整剤 B の添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して 0.8 質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 30% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 30% とし、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：90  $\mu\text{m}$ ）を作成した。

#### 【0195】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長 590 nm における  $R_e$  レターデーション値および  $R_{th}$  レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0196】

##### 実施例 17

[セルロースアシレートフィルム A17 の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

#### 【0197】

（セルロースアセテート溶液組成）

アセチル基の置換度 2.78、アセチル基の 6 位置換度/全置換度 0.33 のセルロースアセテート	100 質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	8.0 質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	4.0 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	403 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	60.2 質量部
シリカ (粒径 0.2 $\mu\text{m}$ )	0.1 質量部

## 【0198】

別のミキシングタンクに、レターデーション制御剤Aを 12.0 質量部、レターデーション制御剤Bを 8.0 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 10 を調製した。セルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御 (上昇) 剤溶液 01 を 19.8 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 2.4 質量部、レターデーション調整剤Bの添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して 1.6 質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 28% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 25% とし、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム (厚さ: 80  $\mu\text{m}$ ) を作成した。

## 【0199】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21 ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 590 nm における R<sub>e</sub> レターデーション値および R<sub>th</sub> レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

## 【0200】

## 実施例 18

[セルロースアシレートフィルム A18 の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

## 【0201】

(セルロースアセテート溶液組成)

アセチル基の置換度 2.75、アセチル基の 6 位置換度/全置換度 0.35 のセルロースアセテート	100 質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	8.0 質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	4.0 質量部
メチレンクロライド (第 1 溶媒)	403 質量部
メタノール (第 2 溶媒)	60.2 質量部
シリカ (粒径 0.2 $\mu\text{m}$ )	0.1 質量部

## 【0202】

別のミキシングタンクに、レターデーション制御剤Aを 10.7 質量部、レターデーション制御剤Bを 9.3 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 11 を調製した。セルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御剤溶液 11 を 14.8 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 1.6 質量部、レターデーション調整剤Bの添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して 1.4 質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 31% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 20% とし、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム (厚さ: 90  $\mu\text{m}$ ) を作成した。

## 【0203】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21 ADH、王子計測機器 (株)

製)を用いて、波長590nmにおけるReレーダーション値およびRthレーダーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0204】

##### 実施例19

[セルロースアシレートフィルムA19の作成]

実施例1で作製した、セルロースアセテート溶液474質量部にレーダーション制御(上昇)剤溶液01を24.7質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レーダーション調整剤A、Bの添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して、それぞれ、2.5質量部であった。

#### 【0205】

残留溶媒量が30%であったことと、延伸倍率を25%にすること以外は実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム(厚さ:110 $\mu$ m)を作製した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレーダーション値およびRthレーダーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0206】

##### 実施例20

[セルロースアシレートフィルムA20の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

#### 【0207】

(セルロースアシレート溶液組成)

アセチル基の置換度1.90、プロピオニル基の置換度0.80のセルロースアセテート	
トプロピオネート	100質量部
トリフェニルホスフェート	8.0質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	4.0質量部
メチレンクロライド	403質量部
エタノール	60.3質量部

#### 【0208】

別のミキシングタンクに、前述のレーダーション制御剤Aを12.0質量部、レーダーション制御剤Bを8.0質量部、を塩化メチレン87質量部とエタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤溶液5を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部に添加剤溶液5を24.7質量部混合し、充分に攪拌してドープを調製した。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量34%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は21%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム(厚さ:80 $\mu$ m)を作製した。

#### 【0209】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレーダーション値およびRthレーダーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0210】

##### 実施例21

[セルロースアシレートフィルムA21の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

#### 【0211】

(セルロースアシレート溶液組成)

アセチル基の置換度 0.18、プロピオニル基の置換度 2.47 のセルロースアセテート	
トプロピオネート	100 質量部
トリフェニルホスフェート	8.5 質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	2.0 質量部
メチレンクロライド	290 質量部
エタノール	60 質量部

#### 【0212】

別のミキシングタンクに、セルロースアセテートプロピオネート 5 質量部、チヌビン 326 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 6 質量部、チヌビン 109 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 4 質量部、チヌビン 171 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) 5 質量部、前述のレターデーション制御剤 A を 11.6 質量部、レターデーション制御剤 B を 5.0 質量部、を塩化メチレン 94 質量部とエタノール 8 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤溶液 6 を調製した。

セルロースアセテート溶液 474 質量部に添加剤溶液 6 を 28.8 質量部混合し、充分に攪拌してドープを調製した。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 30% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 25% とし、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム (厚さ: 70  $\mu\text{m}$ ) を作成した。

#### 【0213】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 590 nm における R<sub>e</sub> レターデーション値および R<sub>th</sub> レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表 1 に示す。

#### 【0214】

##### 実施例 22

[セルロースアシレートフィルム A22 の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

#### 【0215】

(セルロースアシレート溶液組成)

アセチル基の置換度 1.40、ブチリル基の置換度 1.30 のセルロースアセテートブチレート	100 質量部
トリフェニルホスフェート	8.0 質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	4.0 質量部
メチレンクロライド	403 質量部
エタノール	60.3 質量部

#### 【0216】

別のミキシングタンクに、前述のレターデーション制御剤 A を 8.0 質量部、レターデーション制御剤 B を 12.0 質量部、を塩化メチレン 87 質量部とエタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤溶液 7 を調製した。

セルロースアセテート溶液 474 質量部に添加剤溶液 7 を 19.8 質量部混合し、充分に攪拌してドープを調製した。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 28% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 28% とし、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム (厚さ: 80  $\mu\text{m}$ ) を作成した。

#### 【0217】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 590 nm における R<sub>e</sub> レターデーション値および R<sub>th</sub> レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、

寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

### 【0218】

#### 実施例23

[セルロースアシレートフィルムA23の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアシレート溶液を調製した。

### 【0219】

(セルロースアシレート溶液組成)

アセチル基の置換度0.30、ブチリル基の置換度2.50のセルロースアセテートブチレート	100質量部
トリフェニルホスフェート	8.5質量部
エチルフタリルエチルグリコレート	2.0質量部
メチレンクロライド	290質量部
エタノール	60質量部

### 【0220】

別のミキシングタンクに、セルロースアセテートブチレート5質量部、チヌビン326 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 6質量部、チヌビン109 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 4質量部、チヌビン171 (チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製) 5質量部、前述のレターデーション制御剤Aを10.0質量部、レターデーション制御剤Bを6.6質量部、を塩化メチレン94質量部とエタノール8質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、添加剤溶液8を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部に添加剤溶液8を43.5質量部混合し、充分に攪拌してドープを調製した。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量32%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は25%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム(厚さ:90 $\mu$ m)を作成した。

### 【0221】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

### 【0222】

#### 実施例24

[セルロースアシレートフィルムA24の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

### 【0223】

(セルロースアセテート溶液組成)

アセチル基の置換度2.78、アセチル基の6位置換度/全置換度0.33のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート(可塑剤)	8.0質量部
ビフェニルジフェニルホスフェート(可塑剤)	4.0質量部
メチレンクロライド(第1溶媒)	403質量部
メタノール(第2溶媒)	60.2質量部
シリカ(粒径0.2 $\mu$ m)	0.1質量部

### 【0224】

別のミキシングタンクに、レターデーション制御剤Aを12.0質量部、レターデーション制御剤Bを8.0質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液12を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション制御剤溶液12を24.7質



量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して3.0質量部、レターデーション調整剤Bの添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して2.0質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量28%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は23%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：100 $\mu$ m）を作成した。

#### 【0225】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0226】

##### 実施例25

[セルロースアシレートフィルムA25の作成]

延伸倍率を26%にすること以外は実施例24と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：100 $\mu$ m）を作成した。

#### 【0227】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0228】

##### 実施例26

[セルロースアシレートフィルムA26の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

#### 【0229】

（セルロースアセテート溶液組成）

アセチル基の置換度2.75、アセチル基の6位置換度/全置換度0.35のセルロースアセテート	100質量部
トリフェニルホスフェート（可塑剤）	8.0質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート（可塑剤）	4.0質量部
メチレンクロライド（第1溶媒）	403質量部
メタノール（第2溶媒）	60.2質量部
シリカ（粒径0.2 $\mu$ m）	0.1質量部

#### 【0230】

別のミキシングタンクに、レターデーション制御剤Aを10.0質量部、レターデーション制御剤Bを10.0質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液13を調製した。

セルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション制御剤溶液13を29.2質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して3.0質量部、レターデーション調整剤Bの添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して3.0質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量34%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は32%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：80 $\mu$ m）を作成した。

#### 【0231】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、

寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

### 【0232】

#### 実施例 27

[セルロースアシレートフィルム A27 の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

### 【0233】

(セルロースアセテート溶液組成)

アセチル基の置換度 2.82、アセチル基の 6 位置換度/全置換度 0.32 のセルロースアセテート	100 質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	8.0 質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	4.0 質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	403 質量部
メタノール (第2溶媒)	60.2 質量部
シリカ (粒径 0.2 $\mu\text{m}$ )	0.1 質量部

### 【0234】

別のミキシングタンクに、レターデーション制御剤Aを 10.0 質量部、レターデーション制御剤Bを 10.0 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 14 を調製した。セルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御剤溶液 14 を 31.1 質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 3.8 質量部、レターデーション調整剤Bの添加量は、セルロースアセテート 100 質量部に対して 2.5 質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 30% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 25% とし、実施例 1 と同様にしてセルロースアセテートフィルム (厚さ: 90  $\mu\text{m}$ ) を作成した。

### 【0235】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA (21ADH、王子計測機器 (株) 製) を用いて、波長 590 nm における  $R_e$  レターデーション値および  $R_{th}$  レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

### 【0236】

#### 実施例 28

[セルロースアシレートフィルム A27 の作成]

下記のセルロースアセテート溶液組成の各成分をミキシングタンクに投入し、加熱しながら攪拌して、各成分を溶解し、セルロースアセテート溶液を調製した。

### 【0237】

(セルロースアセテート溶液組成)

アセチル基の置換度 2.80、アセチル基の 6 位置換度/全置換度 0.32 のセルロースアセテート	100 質量部
トリフェニルホスフェート (可塑剤)	8.0 質量部
ビスフェニルジフェニルホスフェート (可塑剤)	4.0 質量部
メチレンクロライド (第1溶媒)	403 質量部
メタノール (第2溶媒)	60.2 質量部
シリカ (粒径 0.2 $\mu\text{m}$ )	0.1 質量部

### 【0238】

別のミキシングタンクに、レターデーション制御剤Aを 14.0 質量部、レターデーション制御剤Bを 6.0 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 15 を調製した。セルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御剤溶液 15 を 32.6 質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。

量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して4.6質量部、レターデーション調整剤Bの添加量は、セルロースアセテート100質量部に対して2.0質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量32%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は20%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム(厚さ:60 $\mu$ m)を作成した。

#### 【0239】

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0240】

##### 比較例1

[セルロースアシレートフィルムB1の作成]

ミキシングタンクに、前述のレターデーション制御剤Aを20質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液08を調製した。

実施例1のセルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション制御(上昇)剤溶液08を36.2質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション制御剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して6質量部であった。

#### 【0241】

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量28%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は26%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム(厚さ:93 $\mu$ m)を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0242】

##### 比較例2

[セルロースアシレートフィルムB2の作成]

実施例1のセルロースアセテート溶液474質量部にレターデーション制御(上昇)剤溶液08を45.2質量部を混合し、充分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して7.5質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量26%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は26%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム(厚さ:90 $\mu$ m)を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0243】

##### 比較例3

[セルロースアシレートフィルムB3の作成]

延伸倍率を30%にしたこと以外は比較例2と同様にして、セルロースアセテートフィルム(厚さ:89 $\mu$ m)を作製した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA(21ADH、王子計測機器(株)製)を用いて、波長590nmにおけるReレターデーション値およびRthレターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

【0244】

比較例 4

[セルロースアシレートフィルム B4 の作成]

実施例1のセルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液 08 を 60.3 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤 A の添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 10 質量部であった。バンド上に流延したところ、乾燥していくに伴い、フィルム表面に白味を帯びた結晶状の化合物が析出してきたため、フィルム作製を中止した。

【0245】

比較例 5

[セルロースアシレートフィルム B5 の作成]

ミキシングタンクに、前述のレターデーション制御剤 B を 20 質量部、メチレンクロライド 87 質量部およびメタノール 13 質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レターデーション制御剤溶液 09 を調製した。

実施例1のセルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液 09 を 12.1 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤 B の添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 2 質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 32% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 26% とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：92  $\mu\text{m}$ ）を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長 590 nm における Re レターデーション値および Rth レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

【0246】

比較例 6

[セルロースアシレートフィルム B6 の作成]

延伸倍率を 30% としたこと以外は比較例5と同様にして、セルロースアセテートフィルム（厚さ：90  $\mu\text{m}$ ）を作製した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長 590 nm における Re レターデーション値および Rth レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

【0247】

比較例 7

[セルロースアシレートフィルム B7 の作成]

実施例1のセルロースアセテート溶液 474 質量部にレターデーション制御（上昇）剤溶液 09 を 36.2 質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レターデーション調整剤 B の添加量はセルロースアセテート 100 質量部に対して 6 質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量 34% で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は 26% とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：93  $\mu\text{m}$ ）を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長 590 nm における Re レターデーション値および Rth レターデーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

【0248】

比較例 8

[セルロースアシレートフィルム B8 の作成]

延伸倍率を 30% としたこと以外は比較例7と同様にして、セルロースアセテートフイ

ルム（厚さ：91  $\mu\text{m}$ ）を作製した。作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590 nmにおけるReレーダーション値およびRthレーダーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0249】

##### 比較例9

[セルロースアシレートフィルムB9の作成]

ミキシングタンクに、前述のレーダーション制御剤Aを10質量部、レーダーション制御剤Cを10質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レーダーション制御剤溶液10を調製した。

実施例1のセルロースアセテート溶液474質量部にレーダーション制御（上昇）剤溶液10を45.2質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レーダーション調整剤Aの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して3.75質量部、レーダーション調整剤Cの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して3.75質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量28%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は26%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：91  $\mu\text{m}$ ）を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590 nmにおけるReレーダーション値およびRthレーダーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0250】

##### 比較例10

[セルロースアシレートフィルムB10の作成]

ミキシングタンクに、前述のレーダーション制御剤Bを10質量部、レーダーション制御剤Dを10質量部、メチレンクロライド87質量部およびメタノール13質量部を投入し、加熱しながら攪拌して、レーダーション制御剤溶液11を調製した。

実施例1のセルロースアセテート溶液474質量部にレーダーション制御（上昇）剤溶液10を36.2質量部を混合し、十分に攪拌してドープを調製した。レーダーション調整剤Bの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して3質量部、レーダーション調整剤Dの添加量はセルロースアセテート100質量部に対して3質量部であった。

バンド上に流延した後、剥ぎ取り、延伸開始時の残留溶剂量33%で、テンター延伸機で横延伸した。延伸倍率は26%とし、実施例1と同様にしてセルロースアセテートフィルム（厚さ：92  $\mu\text{m}$ ）を作成した。

作製したセルロースアセテートフィルムについて、KOBRA（21ADH、王子計測機器（株）製）を用いて、波長590 nmにおけるReレーダーション値およびRthレーダーション値を測定した。また、波長分散形状、25℃での光学性能の湿度依存性、透湿度、寸度変化率を測定した。結果を表1に示す。

#### 【0251】

【表1】

表1

	レターデーション制御剤添加量(対 綿)				延伸倍率(倍)	延伸開始時残留溶剤量(%)	延伸後膜厚(μm)	Re(nm)	Rth(nm)	Re/Rth	Re/Rth変化量(延伸1%当たり)	Rth波長分散		25℃湿度依存性		(g/m <sup>2</sup> ・24hr)	寸法変化率(%)	
	剤A	剤B	剤C	剤D								Re700(nm)	Rth700(nm)	Re800(nm)	Rth800(nm)		90℃Dry	60℃90%
実施例1	3.0%	3.0%			26	32	92	51	129	0.40	0.013	-3	-10	5	28	185	-0.07	-0.02
実施例2	3.0%	3.0%			30	32	90	59	131	0.45	0.013	-6	-12	6	30	180	-0.09	-0.03
実施例3	3.0%	3.0%			26	32	80	45	112	0.40	0.013	-2	-8	5	26	195	-0.08	-0.03
実施例4	2.6%	2.6%			26	32	92	40	141	0.28	0.012	-2	-8	5	25	190	-0.07	-0.02
実施例5	1.0%	6.0%			25	18	92	40	241	0.17	0.011	-8	-20	6	35	200	-0.07	-0.04
実施例6	2.0%	3.0%			26	34	93	58	128	0.45	0.014	-6	-15	5	39	190	-0.07	-0.03
実施例7	5.0%	2.0%			26	30	91	45	138	0.33	0.012	-1	-3	4	21	180	-0.10	-0.04
実施例8	1.5%	3.0%	1.5%		26	32	90	52	132	0.39	0.013	-3	-10	5	24	185	-0.08	-0.03
実施例9	3.0%	1.5%		1.5%	26	33	93	49	128	0.38	0.013	-2	-9	6	40	190	-0.08	-0.03
実施例10		3.0%	3.0%		26	31	92	54	138	0.39	0.013	-4	-12	5	23	185	-0.09	-0.03
実施例11	2.5%	2.5%			26	32	80	52	130	0.40	0.013	-5	-15	5	25	185	-0.08	-0.03
実施例12	1.2%	0.8%			23	32	80	45	125	0.36	0.013	-3	-7	6	28	200	-0.13	-0.08
実施例13	1.8%	1.2%			18	28	80	40	120	0.33	0.012	-2	-8	3	25	180	-0.1	-0.05
実施例14	2.9%	1.6%			30	34	70	60	155	0.39	0.013	-4	-12	12	45	195	-0.06	-0.12
実施例15	2.3%	1.2%			28	32	70	50	115	0.43	0.013	-3	-6	5	25	180	-0.07	-0.05
実施例16	1.2%	0.8%			30	30	90	35	130	0.27	0.012	-1	-10	2	19	190	-0.12	-0.03
実施例17	2.4%	1.6%			25	28	80	50	130	0.38	0.013	-3	-11	8	35	195	-0.08	-0.12
実施例18	1.6%	1.4%			20	31	90	35	162	0.22	0.011	-1	-13	3	22	185	-0.02	-0.1
実施例19	2.5%	2.5%			25	30	110	50	260	0.19	0.011	-18	-30	22	43	200	-0.1	-0.07
実施例20	3.0%	2.0%			21	34	80	60	220	0.27	0.012	-20	-43	6	12	220	-0.06	-0.05
実施例21	1.4%	0.6%			25	30	70	74	260	0.28	0.012	-6	-16	18	33	180	-0.13	-0.09
実施例22	1.6%	2.4%			28	28	80	50	240	0.21	0.011	-22	-46	13	25	196	-0.11	-0.05
実施例23	1.8%	1.2%			25	32	90	60	260	0.23	0.012	-2	-5	9	18	220	-0.04	-0.12
実施例24	3.0%	2.0%			23	28	100	70	240	0.29	0.012	-15	-35	5	8	210	-0.08	-0.03
実施例25	3.0%	2.0%			26	28	100	80	246	0.33	0.013	-14	-32	6	9	210	-0.08	-0.03
実施例26	3.0%	3.0%			32	34	80	60	240	0.25	0.012	-13	-25	16	38	180	-0.1	-0.06
実施例27	3.8%	2.5%			25	30	90	70	220	0.32	0.012	-8	-18	20	56	196	-0.06	-0.11
実施例28	4.6%	2.0%			20	32	60	50	220	0.23	0.012	-5	-10	12	24	185	-0.04	-0.09
比較例1	6.0%			-	26	28	93	27	138	0.20	0.007	0.2	2	6	22	160	-0.09	-0.04
比較例2	7.5%			-	26	26	90	34	145	0.23	0.008	0.5	4	6	24	155	-0.10	-0.05
比較例3	7.5%			-	30	26	89	38	149	0.26	0.008	0.6	5	7	24	155	-0.11	-0.06
比較例4	10.0%			-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
比較例5	-	2.0%			26	32	92	22	111	0.20	0.004	-2	-8	7	34	190	-0.07	-0.02
比較例6	-	2.0%			30	32	90	26	120	0.22	0.004	-2	-8	8	36	185	-0.08	-0.03
比較例7	-	6.0%			26	34	93	38	190	0.20	0.005	-5	-13	10	35	205	-0.08	-0.03
比較例8	-	6.0%			30	34	81	43	198	0.22	0.005	-6	-15	10	39	200	-0.09	-0.04
比較例9	3.75%		3.75%	-	26	28	91	32	148	0.22	0.008	-0.2	-1	5	25	190	-0.09	-0.05
比較例10	-	3.0%		3.0%	26	33	92	38	192	0.20	0.005	-5	-12	10	38	200	-0.08	-0.03

## 【0252】

## 実施例29

【偏光板A1～A28の作製】

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

作製したセルロースアシレートフィルム1にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。なお、ケン化処理は以下のような条件で行った。

1. 5Nの水酸化ナトリウム水溶液を調製し、55℃に保温した。0.01Nの希硫酸水溶液を調製し、35℃に保温した。作製したセルロースアシレートフィルムA1を上記の水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水に浸漬し水酸化ナトリウム水溶液を十分に洗い流した。次いで、上記の希硫酸水溶液に1分間浸漬した後、水に浸漬し希硫酸水溶液を十分に洗い流した。最後に試料を120℃で十分に乾燥させた。

ケン化処理後のセルロースアセテートフィルムについて、表面エネルギーを測定し求めた結果を表2に示す。

市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）に同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の、作成したセルロースアセテートフィルムA1とは反対側に貼り付けた。

## 【0253】

偏光膜の透過軸と作成したセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるよう

に配置した。また、偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅相軸とは、直交するように配置した。

このようにして偏光板 A 1 を作製した。同様にしてセルロースアシレートフィルム A 2 ～ A 2 8 を用いた偏光板 A 2 ～ A 2 8 を作製した。セルロースアシレートフィルム A 2 ～ A 2 8 についても鹸化処理後のセルロースアセテートフィルムについて、表面エネルギーを測定し求めた結果を表 2 に示す。

作製した偏光板の光学性能（単板透過率、偏光度）を、島津自記分光光度計 UV 3 1 0 0 にて測定したのち、6 0 ℃ 9 0 % R H の恒温恒湿器に偏光板を静置し、5 0 0 時間経時させた。経時後のセルロースアセテートフィルムについても同様に光学性能を測定し、偏光度の変化を求めた。結果を表 3 に示す。

#### 【 0 2 5 4 】

比較例 1 1

〔偏光板 B 1 ～ B 1 0 の作製〕

実施例 2 9 と同様にして、セルロースアシレートフィルム B 1 ～ B 1 0 を用いた偏光板 B 1 ～ B 1 0 を作製した。セルロースアシレートフィルム B 1 ～ B 1 0 についても鹸化処理後のセルロースアセテートフィルムについて、表面エネルギーを測定し求めた結果を表 2 に示す。

実施例 1 2 と同様にして求めた偏光度変化の値を表 3 に示す。

#### 【 0 2 5 5 】

【表 2】

表2

		表面エネルギー ・ (mN/m)
セル ロー ス ア シ レ ー ト フ ィ ル ム	A1	64
	A2	64
	A3	64
	A4	63
	A5	66
	A6	62
	A7	65
	A8	65
	A9	63
	A10	64
	A11	64
	A12	57
	A13	65
	A14	59
	A15	68
	A16	59
	A17	62
	A18	68
	A19	58
	A20	60
	A21	65
	A22	59
	A23	64
	A24	57
	A25	57
	A26	60
	A27	69
	A28	68
	B1	66
	B2	67
	B3	67
	B4	—
	B5	59
	B6	59
	B7	60
	B8	60
	B9	67
	B10	60

【0256】



【表 3】

表3

		偏 光 度 変 化 ( % 5 0 0 時 間
偏 光 板	A1	-0.55
	A2	-0.63
	A3	-0.54
	A4	-0.57
	A5	-0.82
	A6	-0.56
	A7	-0.79
	A8	-0.58
	A9	-0.57
	A10	-0.55
	A11	-0.55
	A12	-1.2
	A13	-1.45
	A14	-0.67
	A15	-1.21
	A16	-0.25
	A17	-0.47
	A18	-1.34
	A19	-0.7
	A20	-0.8
	A21	-1.2
	A22	-0.6
	A23	-0.9
	A24	-0.4
	A25	-0.5
	A26	-0.8
	A27	-1.9
	A28	-1.8
	B1	-0.55
	B2	-0.89
	B3	-0.13
	B4	-
	B5	-0.63
	B6	-0.88
	B7	-0.72
	B8	-0.93
	B9	-0.92
	B10	-0.11

【0257】

実施例 30

〔偏光板 C1 および液晶表示装置の作成と評価〕

## (光散乱層用塗布液の調製)

ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレートの混合物 (PETA、日本化薬 (株) 製) 50 g をトルエン 38.5 g で希釈した。更に、重合開始剤 (イルガキュア 184、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ (株) 製) を 2 g 添加し、混合攪拌した。この溶液を塗布、紫外線硬化して得られた塗膜の屈折率は 1.51 であった。

## 【0258】

さらにこの溶液にポリトロン分散機にて 10000 rpm で 20 分分散した平均粒径 3.5  $\mu$ m の架橋ポリスチレン粒子 (屈折率 1.60、SX-350、綜研化学 (株) 製) の 30% トルエン分散液を 1.7 g および平均粒径 3.5  $\mu$ m の架橋アクリルースチレンの 30% トルエン分散液を 13.3 g 加え、最後に、フッ素系表面改質剤 (FP-1) 0.75 g、シランカップリング剤 (KBM-5103、信越化学工業 (株) 製) を 10 g を加え、完成液とした。

上記混合液を孔径 30  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して光散乱層の塗布液を調製した。

## 【0259】

## (低屈折率層用塗布液の調製)

屈折率 1.42 の熱架橋性含フッ素ポリマー (JN-7228、固形分濃度 6%、JSR (株) 製) 13 g、シリカゾル (シリカ、MEK-ST の粒子サイズ違い、平均粒径 45 nm、固形分濃度 30%、日産化学 (株) 製) 1.3 g、ゾル液 a 0.6 g およびメチルエチルケトン 5 g、シクロヘキサノ 0.6 g を添加、攪拌の後、孔径 1  $\mu$ m のポリプロピレン製フィルターでろ過して、低屈折率層用塗布液を調製した。

## 【0260】

## (反射防止層付き透明保護膜 01 の作製)

80  $\mu$ m の厚さのトリアセチルセルロースフィルム (TAC-TD80U、富士写真フイルム (株) 製) をロール形態で巻き出して、上記の機能層 (光散乱層) 用塗布液を線数 180 本/インチ、深度 40  $\mu$ m のグラビアパターンを有する直径 50 mm のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 30 m/分の条件で塗布し、60℃で 150 秒乾燥の後、さらに窒素パージ下で 160 W/cm の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 400 mW/cm<sup>2</sup>、照射量 250 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ 6  $\mu$ m の機能層を形成し、巻き取った。

該機能層 (光散乱層) を塗設したトリアセチルセルロースフィルムを再び巻き出して、該調製した低屈折率層用塗布液を線数 180 本/インチ、深度 40  $\mu$ m のグラビアパターンを有する直径 50 mm のマイクログラビアロールとドクターブレードを用いて、グラビアロール回転数 30 rpm、搬送速度 15 m/分の条件で塗布し、120℃で 150 秒乾燥の後、更に 140℃で 8 分乾燥させてから窒素パージ下で 240 W/cm の空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度 400 mW/cm<sup>2</sup>、照射量 900 mJ/cm<sup>2</sup> の紫外線を照射し、厚さ 100 nm の低屈折率層を形成し、巻き取った。

## 【0261】

## (偏光板 C1 の作製)

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。

作製した反射防止層付き透明保護膜 01 に実施例 29 と同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の片側に貼り付けた。

実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルム A1 に実施例 29 と同様のケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。

## 【0262】

偏光膜の透過軸と実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムの遅相軸とは平行になるように配置した。偏光膜の透過軸と市販のセルローストリアセテートフィルムの遅

相軸とは、直交するように配置した。このようにして偏光板 C 1 を作製した。

分光光度計（日本分光（株）製）を用いて、380～780 nm の波長領域において、入射角 5° における分光反射率を測定し、450～650 nm の積分球平均反射率を求めたところ、2.3% であった。

実施例 1 の代わりに実施例 2 乃至 18 で作成したセルローストリアセテートフィルムからも同様に偏光板 C 2 乃至 C 18 を作製した。

### 【0263】

#### 実施例 31

（ハードコート層用塗布液の調製）

トリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA、日本化薬（株）製）750.0 重量部に、重量平均分子量 3000 のポリ（グリシジルメタクリレート）270.0 重量部、メチルエチルケトン 730.0 g、シクロヘキサノン 500.0 g 及び光重合開始剤（イルガキュア 184、日本チバガイギー（株）製）50.0 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過してハードコート層用の塗布液を調製した。

### 【0264】

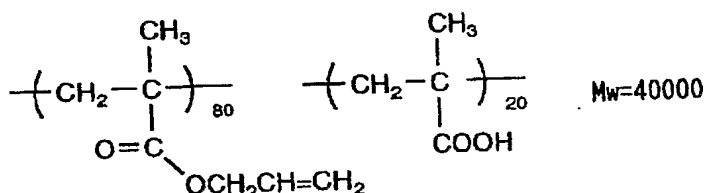
（二酸化チタン微粒子分散液の調製）

二酸化チタン微粒子としては、コバルトを含有し、かつ水酸化アルミニウムと水酸化ジルコニウムを用いて表面処理を施した二酸化チタン微粒子（MP T-129、石原産業（株）製）を使用した。

この粒子 257.1 g に、下記分散剤 38.6 g、およびシクロヘキサノン 704.3 g を添加してダイノミルにより分散し、重量平均径 70 nm の二酸化チタン分散液を調製した。

### 【0265】

#### 【化 20】



### 【0266】

（中屈折率層用塗布液の調製）

上記の二酸化チタン分散液 88.9 g に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA）58.4 g、光重合開始剤（イルガキュア 907）3.1 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1.1 g、メチルエチルケトン 482.4 g およびシクロヘキサノン 1869.8 g を添加して攪拌した。十分に攪拌ののち、孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して中屈折率層用塗布液を調製した。

### 【0267】

（高屈折率層用塗布液の調製）

上記の二酸化チタン分散液 586.8 g に、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートとジペンタエリスリトールヘキサアクリレートの混合物（DPHA、日本化薬（株）製）47.9 g、光重合開始剤（イルガキュア 907、日本チバガイギー（株）製）4.0 g、光増感剤（カヤキュア-DETX、日本化薬（株）製）1.3 g、メチルエチルケトン 455.8 g、およびシクロヘキサノン 1427.8 g を添加して攪拌した。孔径 0.4 μm のポリプロピレン製フィルターで濾過して高屈折率層用の塗布液を調製した。

### 【0268】

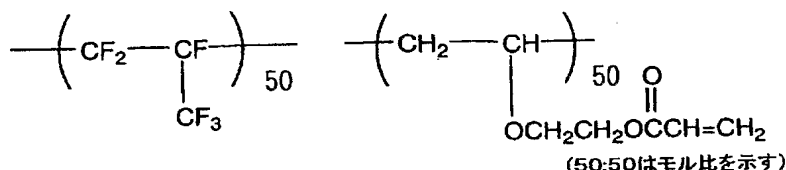
(低屈折率層用塗布液の調製)

本発明に係る共重合体 (P-1) をメチルイソブチルケトンに7質量%の濃度になるように溶解し、末端メタクリレート基含有シリコン樹脂 X-22-164C (信越化学 (株) 製) を固形分に対して3%、光ラジカル発生剤イルガキュア907 (商品名) を固形分に対して5質量%添加し、低屈折率層用塗布液を調製した。

【0269】

【化21】

P-1



【0270】

(反射防止層付透明保護膜02の作製)

膜厚80 $\mu\text{m}$ のトリアセチルセルロースフィルム (TD-80UF、富士写真フィルム (株) 製) 上に、ハードコート層用塗布液をグラビアコーターを用いて塗布した。100 $^{\circ}\text{C}$ で乾燥した後、酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら160W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量300mJ/cm<sup>2</sup>の紫外線を照射して塗布層を硬化させ、厚さ8 $\mu\text{m}$ のハードコート層を形成した。

ハードコート層の上に、中屈折率層用塗布液、高屈折率層用塗布液、低屈折率層用塗布液を3つの塗布ステーションを有するグラビアコーターを用いて連続して塗布した。

【0271】

中屈折率層の乾燥条件は100 $^{\circ}\text{C}$ 、2分間とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら180W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度400mW/cm<sup>2</sup>、照射量400mJ/cm<sup>2</sup>の照射量とした。硬化後の中屈折率層は屈折率1.630、膜厚67nmであった。

【0272】

高屈折率層および低屈折率層の乾燥条件はいずれも90 $^{\circ}\text{C}$ 、1分の後、100 $^{\circ}\text{C}$ 、1分とし、紫外線硬化条件は酸素濃度が1.0体積%以下の雰囲気になるように窒素パージしながら240W/cmの空冷メタルハライドランプ (アイグラフィックス (株) 製) を用いて、照度600mW/cm<sup>2</sup>、照射量600mJ/cm<sup>2</sup>の照射量とした。

硬化後の高屈折率層は屈折率1.905、膜厚107nm、低屈折率層は屈折率1.440、膜厚85nmであった。このようにして、反射防止層付き透明保護膜02を作製した。

【0273】

(偏光板D1の作製)

反射防止層付き透明保護膜01の代わりに反射防止層付き透明保護膜02を用いた以外は実施例30と同様にして偏光板D1を作製した。

分光光度計 (日本分光 (株) 製) を用いて、380~780nmの波長領域において、入射角5 $^{\circ}$ における分光反射率を測定し、450~650nmの積分球平均反射率を求めたところ、0.4%であった。

実施例1の代わりに実施例2乃至18で作成したセルローストリアセテートフィルムからも同様にして偏光板D2乃至D18を作製した。

【0274】

## 比較例 12

(偏光板 E 1 の作製)

実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルム A 1 の代わりに、比較例 1 で作製したセルロースアセテートフィルム B 1 を用いた以外は実施例 30 と同様に偏光板を作製した。また、比較例 2 乃至 10 で作製したセルロースアセテートフィルムを用いて同様に偏光板 E 2 乃至 E 10 を作製した。

## 【0275】

## 比較例 13

(偏光板 F 1 の作製)

実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルム A 1 の代わりに、比較例 1 で作製したセルロースアセテートフィルム B 1 を用いた以外は実施例 31 と同様に偏光板を作製した。また、比較例 2 乃至 10 で作製したセルロースアセテートフィルムを用いて同様に偏光板 F 2 乃至 F 10 を作製した。

## 【0276】

## 実施例 32

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、実施例 1 で作製した光学補償シートを使用し、実施例 29 で作製した偏光板を、実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向および視野角方向もニュートラルな黒表示が実現できていた。また、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。

下記表4に示したとおり、本発明の偏光板を具備することにより広い視野角が実現できていた。

実施例 2 至 18 で作製した光学補償シートを使用して作製した偏光板を使った場合についても同様の結果が得られた。

## 【0277】

## 実施例 33

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、実施例 1 で作製した光学補償シートを使用し、実施例 30 で得た偏光板を実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向および視野角方向もニュートラルな黒表示が実現できていた。また、測定機（EZ-Contrast 160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。

下記表4に示したとおり、本発明の偏光板を具備することにより広い視野角が実現できていた。

実施例 2 乃至 18 で作製した光学補償シートを使用して作製した偏光板を使った場合についても同様の結果が得られた。

## 【0278】

## 実施例 34

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、実施例 1 で作製した光学補償シートを使用し、実施例 31 で作製した偏光板を、実施例 1 で作製したセルロースアセテートフイ

ルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向および視野角方向もニュートラルな黒表示が実現できていた。また、測定機（E Z-Contrast 160D、E L D I M社製）を用いて、黒表示（L 1）から白表示（L 8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。

下記表4に示したとおり、本発明の偏光板を具備することにより広い視野角が実現できていた。

実施例2乃至18で作製した光学補償シートを使用して作製した偏光板を使った場合についても同様の結果が得られた。

#### 【0279】

##### 実施例35

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、実施例19で作製した光学補償シートを使用し、実施例29で作製した偏光板を、実施例19で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、バックライト側に一枚貼り付けた。観察者側の偏光板には、視野角補償板のない市販の偏光板（H L C 2-5618、サンリツ（株）製）を一枚貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向および視野角方向もニュートラルな黒表示が実現できていた。また、測定機（E Z-Contrast 160D、E L D I M社製）を用いて、黒表示（L 1）から白表示（L 8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。

下記表4に示したとおり、本発明の偏光板を具備することにより広い視野角が実現できていた。

実施例20至28で作製した光学補償シートを使用して作製した偏光板を使った場合についても同様の結果が得られた。

#### 【0280】

##### 比較例14

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（V L-1530S、富士通（株）製）について、測定機（E Z-Contrast 160D、E L D I M社製）を用いて、黒表示（L 1）から白表示（L 8）までの8段階で視野角を測定した。結果を表4に示す。本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かる。

#### 【0281】

##### 比較例15

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、比較例1で作製したセルロースアセテートフィルムを用いて比較例11で作製した偏光板を、比較例1で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向は黒表示が実現できていたが、視野角方向は本発明に劣っていた。また、測定機（E Z-Contrast 160D、E L D I M社製）を用いて、黒表示（L 1）から白表示（L 8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。結果を表4に示す。本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かる。

比較例2乃至10で作製した偏光板を使用した場合にも本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かった。

#### 【0282】

## 比較例 16

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、比較例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムを用いて比較例 12 で作製した偏光板を、比較例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向はニュートラルな黒表示が実現できていたが、視野角方向は本発明に劣っていた。また、測定機（EZ-Contrast 160D、ELD IM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。結果を表4に示す。本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かる。

比較例 2 乃至 10 で作製した偏光板を使用した場合にも本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かった。

## 【0283】

## 比較例 17

垂直配向型液晶セルを使用した液晶表示装置（富士通（株）製）に設けられている一対の偏光板および一対の光学補償シートの代わりに、比較例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムを用いて比較例 13 で作製した偏光板を、比較例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムが液晶セル側となるように粘着剤を介して、観察者側およびバックライト側に一枚ずつ貼り付けた。観察者側の偏光板の透過軸が上下方向に、そして、バックライト側の偏光板の透過軸が左右方向になるように、クロスニコル配置とした。

作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向はニュートラルな黒表示が実現できていたが、視野角方向は本発明に劣っていた。また、測定機（EZ-Contrast 160D、ELD IM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。結果を表4に示す。本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かる。

比較例 2 乃至 10 で作製した偏光板を使用した場合にも本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かった。

## 【0284】

## 比較例 18

実施例 19 で作製したセルロースアセテートフィルムの代わりに、比較例 8 で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた以外は、実施例 35 と同様にして、液晶表示層を作製した。作製した液晶表示装置を観察した結果、正面方向ではニュートラルな黒表示が実現できていたが、視野角方向では本発明に劣っていた。また、測定機（EZ-Contrast 160D、ELD IM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角（コントラスト比が10以上で黒側の階調反転のない範囲）を測定した。結果を表4に示す。本発明の偏光板を用いた場合と比較して視野角が狭いことが分かる。

## 【0285】

【表 4】

表 4

液晶 表示装置	視野角	
	透過軸方向	透過軸から 45° の方向
実施例 3 2	$> 80^\circ$	$> 80^\circ$
実施例 3 3	$> 80^\circ$	$> 80^\circ$
実施例 3 4	$> 80^\circ$	$> 80^\circ$
実施例 3 5	$> 80^\circ$	$> 80^\circ$
比較例 1 4	$> 80^\circ$	$44^\circ$
比較例 1 5	$74^\circ$	$68^\circ$
比較例 1 6	$75^\circ$	$70^\circ$
比較例 1 7	$75^\circ$	$70^\circ$
比較例 1 8	$67^\circ$	$57^\circ$

## 【0286】

## 実施例 3 6

(OCB型 (ベンド配向) 液晶セルの作製)

TFT電極付きのガラス基板に、ポリイミド膜を配向膜として設け、配向膜にラビング処理を行った。得られた二枚のガラス基板をラビング方向が平行となる配置で向かい合わせ、セルギャップ (二枚のガラス基板の隙間) にフッ素系液晶化合物 (物性値は  $\Delta n = 0.16$ 、 $\Delta \epsilon = 9.3$ 、 $k_{11} = 13.4 \text{ pN}$ 、 $k_{22} = 7.4 \text{ pN}$ 、 $k_{33} = 14.7 \text{ pN}$ ) を注入し、ベンド配向液晶セルを作製した。

(光学的位相差補償フィルムの作製)

実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルム A 1 上に、下記の組成の配向膜塗布液を #16 のワイヤーバーコーターで  $28 \text{ ml/m}^2$  塗布した。60℃の温風で 60 秒、さらに 90℃の温風で 150 秒乾燥した。次に、セルロースアセテートフィルムの遅相軸 (波長 632.8 nm で測定) と 45° の方向に、形成した膜にラビング処理を実施した。

°

## 【0287】



【表 5】

表 5

### 配向膜塗布液組成

下記の変性ポリビニルアルコール 10質量部

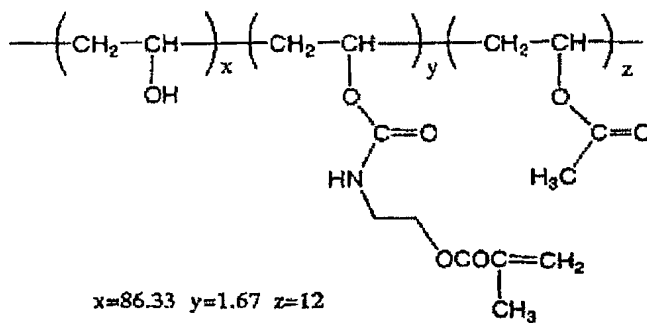
水 371質量部

メタノール 119質量部

グルタルアルデヒド（架橋剤） 0.5質量部

【 0 2 8 8 】

【化 2 2】



## 変性ポリビニルアルコール

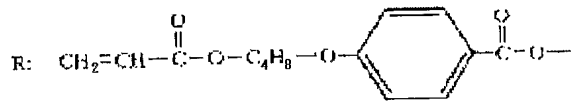
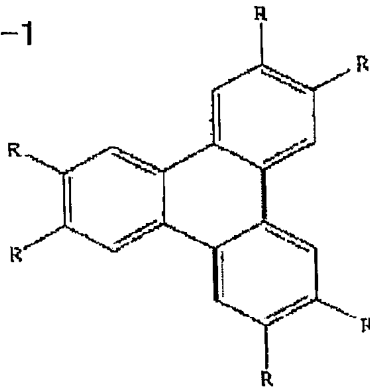
【 0 2 8 9 】

【0289】  
得られた配向膜の上に、下記のディスコティック液晶TE-1とエチレンオキシド変成トリメチロールプロパントリアクリレート(V#360、大阪有機化学(株)製)を質量比9対1で混合してメチルエチルケトンを加え、全体として10質量%の溶液を調整した。得られた溶液をスピンコート法により2000rpmで塗布を行い、145℃まで昇温して熱処理した。その後室温まで冷却し、厚さ1.4μmの(ディスコティック)液晶層を形成した。波長546nmで測定した光学異方性層のReターデーション値は30nmであった。また、円盤面と支持体(セルロースアセテートフィルム)面との間の角度は平均で36°であった。このようにして光学的位相差補償フィルムを作製した。

【 0 2 9 0 】

## 【化 23】

TE-1



## 【0291】

延伸したポリビニルアルコールフィルムにヨウ素を吸着させて偏光膜を作製した。ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、作製した光学的位相差補償フィルムのセルロースアセテートフィルム側を、セルロースアセテートフィルムの遅相軸が偏光膜の透過軸と平行になるように、偏光膜の片側に貼り付けた。市販のセルローストリアセテートフィルム（フジタックTD80UF、富士写真フィルム（株）製）にケン化処理を行い、ポリビニルアルコール系接着剤を用いて、偏光膜の反対側に貼り付けた。このようにして偏光板を作製した。

## 【0292】

得られたベンド配向セルを挟むように、作製した偏光板を二枚貼り付けた。偏光板の光学異方性層がセル基板に対面し、液晶セルのラビング方向とそれに対面する光学異方性層のラビング方向とが反平行となるように配置した。液晶セルに55Hzの矩形波電圧を印加した。白表示2V、黒表示5Vのノーマリーホワイトモードとした。透過率の比（白表示／黒表示）をコントラスト比として、測定機（EZ-Contrast160D、ELDIM社製）を用いて、黒表示（L1）から白表示（L8）までの8段階で視野角を測定した。結果を表6に示す。

## 【0293】

## 比較例18

市販のセルロースアセテートフィルム（富士タックTD80、富士写真フィルム（株）製）に、実施例36と同様にして、表面処理、配向膜と液晶分子の塗設、偏光板の作製、OCB型液晶装置の作製を行った。作製した液晶表示装置の視野角を測定した結果を表6に示す。

## 【0294】

（液晶表示装置の評価）

実施例36、および比較例18で作製した液晶表示装置の視角特性の結果を以下に示す。

。

## 【0295】

【表 6】

表 6

	$\Delta n d$ ( $\mu m$ )	セル厚 ( $\mu m$ )	視角 (上下) ( $^{\circ}$ )	視角 (左右) ( $^{\circ}$ )
実施例 3 6	1.92	12.0	+80/-80	+80/-80
比較例 1 8	1.12	7.0	+60/-55	+60/-60

## 【 0 2 9 6 】

実施例 3 6 で作製した液晶表示装置は、比較例 1 8 で作製した液晶表示装置に比較して広視野角を得た。

また、実施例 3 6 で、実施例 1 で作製したセルロースアセテートフィルムを用いる代わりに実施例 2 乃至 1 8 で作製したセルロースアセテートフィルムを用いた場合にも、同様に広視野角が得られた。

【書類名】要約書

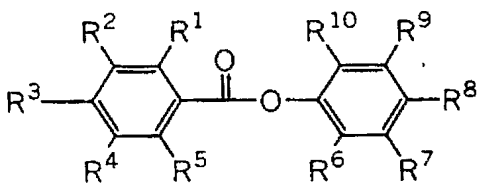
【要約】

【課題】セルロースアシレートフィルムのみで、液晶セルを光学的に補償する光学補償シートを提供する。

【解決手段】セルロースアシレートと、該セルロースアシレート100質量部に対して下記一般式(I)で表される化合物の少なくとも一種0.01乃至20質量部および該セルロースアシレート100質量部に対して少なくとも3つの置換基を有する環状化合物の少なくとも一種0.01乃至20質量部とを含む光学補償シート。

【化1】

一般式(I)



式中、 $R^1 \sim R^7$ 、 $R^9 \sim R^{10}$  はそれぞれ独立に水素原子または置換基を表し、 $R^1 \sim R^5$  のうち少なくとも1つは電子供与性基を表す。 $R^8$  は水素原子、炭素数1~4のアルキル基、炭素数2~6のアルケニル基、炭素数2~6のアルキニル基、炭素数2~12のアリール基、炭素数1~12のアルコキシ基、炭素数6~12のアリールオキシ基、炭素数2~12のアルコシカルボニル基、炭素数2~12のアシルアミノ基、シアノ基またはハロゲン原子を表す。

【選択図】なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-273996
受付番号	50401600777
書類名	特許願
担当官	第一担当上席 0090
作成日	平成 16 年 9 月 27 日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005201

【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100076439

【住所又は居所】 東京都港区新橋 3 丁目 1 番 1 0 号石井ビル 3 階

飯田国際特許事務所

【氏名又は名称】 飯田 敏三

特願 2 0 0 4 - 2 7 3 9 9 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 0 0 5 2 0 1 ]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地

氏 名

富士写真フイルム株式会社